KOPP

GESCHICHTE DER CHEMIE

ACCESSION NUMBER

PRESS MARK

X 26355

22101003953

Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b29979766_0002

Geſchichte der Chemie.

Dritter Theil.

Humphry Davy.

Nach einem Gemälde
von Sir Thomas Lawrence

64101

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Professor der Physik und Chemie an der Universität Gießen.

Dritter Theil.

Mit dem Bildnisse Humphry Davy's.

Neudruck der Originalausgabe.

Leipzig
Alfred Lorentz Buchhandlung
1931.

Gallery

AHB

WELLCOME
HISTORICAL
MEDICAL
LIBRARY

Manuldruck von F. Ullmann G. m. b. H., Zwickau Sa.

Inhaltsübersicht des dritten Theils.

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Seite

Einleitung 1
Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz 2
Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen 7

Entwicklung der Kenntnisse über die Säuren 8
Erste Erkenntniß saurer Substanzen 8
Erkenntniß der verschiedenen Arten von Säuren 9
Definition der Säuren 9
Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren 10
Benennung der Säuren 11
Eintheilung der Säuren 12
Ansichten über die Constitution der Säuren 13
Becher's Annahme einer Ursäure 13
Sylvius de le Boë's, R. Lemery's und Mayow's Ansichten über die Ursache des Sauerseins 13
Stahl's Lehre von einer Ursäure 15
Spätere Auffassung derselben durch Macquer, Meyer und Sage . . 16
Scheele's Ansicht über die Constitution der Säuren 17
Lavoisier's Theorie der Säuren 17
Bestreitung der Lavoisier'schen Säurentheorie 18
H. Davy's Wasserstoffsäurentheorie 18
Dulong's Wasserstoffsäurentheorie 21

Entwicklung der Kenntnisse über die Alkalien u. Erden 23
Erste Erkenntniß alkalischer Substanzen 23
Erkenntniß der verschiedenen Alkalien 23
Zusammenfassung der verschiedenen Alkalien 24
Definition der Alkalien 25
Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalks 27
Erste Erkenntniß der Kausticität 27
Annahme, daß die Kausticität in der Aufnahme von Feuermaterie beruht, seit Basilius Valentinus 28
Ausbildung dieser Annahme durch Sylvius de le Boë, R. Lemery, Homberg, Kunkel, Neumann, Boerhave, Macquer 29
Genauere Untersuchung der Effervescenz; bisherige Ansichten darüber . 31
Black's Theorie über die milden und ätzenden Alkalien 32
Meyer's Theorie über das acidum pingue 34

Seite

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien 37
Erledigung des Streits über die Ursache der Kaustícität 41
Ansichten über die Entstehung der Alkalien 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali in den Pflanzen präexistire, durch Basilius Valentinus, Hiärne, Bourdelin u. A. . . . 42
Vertheidigung der Meinung, daß das Alkali erst durch die Verbrennung geschaffen werde, durch Boyle, Coxe, N. Lemery, Stahl, St. F. Geoffroy, Neumann, Boerhave u. A. 43
Beweisführung für die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen durch Marggraf und G. F. Roucle 47
Letzte Discussion über diesen Gegenstand (Spielmann, Wiegleb, Macquer u. A.) und Erledigung desselben 48
Eintheilung der Alkalien 51
Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen . . . 52
Definition der Erden 52
Entdeckung der verschiedenen Erden 53
Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden 53
Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien und Erden; Eintheilung der letzteren 54
Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden 55
Aeltere Ansichten darüber von N. Lemery und Stahl 56
Ansichten der letzten Phlogistiker über diesen Gegenstand 56
Lavoisier's Ansichten 57
Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden . . . 57
Curaudau's, Guyton de Morveau's, Winterl's u. A. Ansichten . . . 59
Zerlegung der Alkalien und Erden seit H. Davy 60

Entwicklung der Kenntnisse über die Salze 61
Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen 61
Benennung der eigentlichen Salze 62
Ansichten über die Metallsalze 63
Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung . 66
Begründung der jetzigen Ansichten hierüber durch G. F. Rouelle . . 67
Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile . 69
Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile 72
Ansichten über die Constitution der Salze 74
N. Lemery's, Stahl's, Boerhave's Ansichten 74
Entwicklung der Ansicht, in den Metallsalzen sei die Säure mit reguli-nischem Metalle verbunden 77
Berichtigung dieser Ansicht durch Bergman und Lavoisier 79
Spätere Ansichten über die Constitution der Salze von H. Davy, Dulong und Boullay 81
Allgemeine Betrachtungen. 84

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung 89
Allmälige Bekanntwerdung der verschiedenen Metalle . . 91
Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle 92
Benennung und Definition der Metalle 93
Eintheilung der Metalle 94
(Edle und unedle, ganze und Halbmetalle, Metalle und Metalloide).
Zusammensetzung und Entstehung der Metalle 96
Ansichten der Alten 97
Geber's Ansicht 97
Ob das Quecksilber schon früher als Bestandtheil der Metalle betrachtet wurde? 98
Albertus Magnus', R. Baco's, R. Lull's, Basilius Valentinus' Ansichten 99

Seite

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen enthalten sei 100
(Boyle's, Fr. Hoffmann's, Kunkel's, Wedel's, Boerhave's, Grosse's und Pott's Glauben daran).

Uebergang zu den Theorien über die Constitution der Metalle, welche sich auf die Betrachtung ihrer Verkalkung und der Verbrennung überhaupt stützten.

Vorstellungen über die Verbrennung und Verkalkung . . . 102
Ansichten der Alten 102
Annahme eines besondern Princips der Verbrennlichkeit 102
Erkenntniß der Analogie zwischen Verbrennung und Verkalkung . . 103
Theoretische Vorstellungen über den Proceß der Verkalkung, daß er auf dem Verluste an einem Bestandtheile beruhe 104
Plato's, Geber's, Albertus Magnus', Paracelsus', Cardanus', Agricola's, Libavius' Ansichten 104
Theoretische Vorstellungen über die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels und über seine Zusammensetzung 106
Geber's, Sylvius', Boyle's, Kunkel's Ansichten 106

Annahme desselben Princips der Verbrennlichkeit in allen verbrennlichen Körpern und in den Metallen; Phlogistontheorie 108
Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung 108
= = über die Zusammensetzung der Metalle 109
= = über die Entstehung der Metalle 110
Stahl's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung 111
= Einführung des Begriffs des Phlogistons 112
= Ansichten über die Entstehung der Metalle 114

Aufnahme der Phlogistontheorie 114

Abweichende Ansichten anderer Chemiker 115
Fr. Hoffmann's und Boerhave's Ansichten über Verbrennung, Metalle und Verkalkung 115
Buffon's Einwürfe gegen das Phlogiston 118

Uebergang zu dem Sturz der Phlogistontheorie.

Beobachtung und falsche Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung 119
Geber's, Paul Eck's u. A. Beobachtungen 119
Cardanus', Scaliger's, Hamerus Poppius', Lefèvre's, Tachenius', Duclos' Beobachtungen und Erklärungen 119
Erklärungen durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie . . . 120
Becher's Erklärung 121
Boyle's Erklärung 122
N. Lemery's und Homberg's Erklärung 123
Bestreitung, daß das Feuer wägbar sei 124
Van Helmont's, Newton's Ansichten 124
Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung von Kunkel, Stahl, Hiärne, Hales, Boerhave, Juncker, Tillet 125

Erklärung der Nothwendigkeit des Luftzutritts bei der Verbrennung und Verkalkung 130
Geber's und Albertus Magnus' Ansichten 130
Rey's Ansichten über die Luftabsorption und die Gewichtszunahme bei der Verkalkung 131
Hooke's, Mayow's und Willis' Ansichten 133
Boyle's Versuche 136
Becher's und Stahl's Ansichten 137
Boerhave's Ansichten 138
Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung, und Mißachtung der Gewichtsverhältnisse . . . 140

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770 . . . 141
Ansichten über die Metallkalke 142

Seite
Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle 143
Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle 143
Bekämpfung der Phlogistontheorie 144
Priestley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung . . 144
Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung 144
Bayen's Arbeit über Reduction von Oxyden ohne Zusatz von Phlogiston 145
Vertheidigung der Phlogistontheorie 146
Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's 148
Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten 148
Annahme der negativen Schwere des Phlogistons 148
Versuche, das Phlogiston als einen darstellbaren Körper nachzuweisen, und Einwürfe gegen Lavoisier's Theorie aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren 151
Verkalkung der Metalle durch Säuren 152
Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston 152
Erklärung der Wasserstoffgasentwicklung aus Metallen durch Lavoisier 154
Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785 154
Anarchie unter den Anhängern der phlogistischen Theorie 155
Macquer's und Baumé's Ansichten über das Phlogiston 156
Kirwan's, Priestley's und Cavendish's Ansichten 156
Scheele's und Bergman's Ansichten 157
Gren's, Richter's, Wiegleb's und Göttling's Ansichten 157
Sieg der antiphlogistischen Theorie 159
Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's 159
Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons 161
Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley 163
Sturz der phlogistischen Theorie 164
Weitere Ausbildung der antiphlogistischen Theorie . . . 165
Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde 165
Spätere Erinnerungen an die phlogistische Theorie 167
Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung . . . 168
Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten . . . 169
Ueber die Verbrennung und das Feuer 169
Ueber die Metalle 171
Ueber die Metallkalke oder Oxyde 172
Ueber das Phlogiston 173

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Einleitung 175
Erkenntniß der Existenz verschiedener Gase 175
Kenntnisse der Alten 175
Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern 176
Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts . 177
Van Helmont's Untersuchungen 178
Boyle's, Wren's, Mayow's und J. Bernoulli's Versuche 180
Hales' Untersuchungen 182
Boerhave's, Black's, Cavendish', Baumé's, Priestley's, Macquer's, Lavoisier's u. A. Ansichten über die Verschiedenheit der Gasarten . . 183
Bestimmung des specifischen Gewichts der Gase 186
Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen . . 187
Ansichten über die Constitution der Atmosphäre 188
Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander 188
Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der atmosphärischen Luft . 189
Frühere Ansichten darüber, wie, und ob durch einen besondern Bestandtheil, die Luft bei dem Athmen wirkt 189

Seite
Sylvius de le Boë's Ansicht über das Athmen 190
Mayow's Ansichten über das Athmen, den Ursprung der thierischen Wärme und die Zusammensetzung der Atmosphäre 191
Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 194
Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft 195
Ansichten anderer Chemiker um 1700 über diesen Gegenstand . . . 196
Hales' Ansichten über die Atmosphäre 197
Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme 197
Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 198
Entdeckung des Sauerstoffgases 199
Entdeckung des Stickstoffs durch Rutherford 200
Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 200
Entdeckung des Sauerstoffs und des Stickstoffs 201
Lavoisiers Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre 203

Nähere Erkenntniß des Sauerstoffs 206
Ueber frühere Darstellungen und über die Bereitung des Sauerstoffs . 206
Ueber sein Vermögen, das Brennen und Athmen zu unterhalten . . 207
Anwendung zur Hervorbringung großer Hitze 207
Ansichten über die Wirkung des Sauerstoffs bei dem Athmen . . 207
Ueber die Entwicklung des Sauerstoffs aus Pflanzen 208
Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre (Eudiometrie) . . . 208
Ueber die verschiedenen Benennungen des Sauerstoffs 212
Theoretische Ansichten über den Sauerstoff 212

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs 214
Ueber die Bereitung, die Eigenschaften und das Vorkommen des Stickstoffs 214
Ueber die verschiedenen Benennungen des Stickstoffs 214
Theoretische Ansichten über den Stickstoff 215
Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas 216

Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Erkenntniß der salpetersauren Verbindungen 219
Salpeter. Bekanntwerden desselben 219
Benennung desselben; Unterscheidung zwischen sal nitri und nitrum . 220
Ueber das Vorkommen und die Darstellung desselben 221
Erkenntniß seiner Eigenschaften 222
Ansichten über seine Zusammensetzung und Entstehung 223
(Schießpulver, Knallpulver, Schmelzpulver) 225
Salpetersäure; Darstellung 225
Benennungen derselben 228
Vorkommen 229
Eigenschaften derselben 229
Ansichten über ihre Constitution 230
Stickoxyd 232
Salpetrige und Untersalpetersäure; rauchende Salpetersäure 233
Stickoxydul 236

Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen . . . 236
Ueber das sal ammoniacum der Alten 237
Uebertragung des Namens sal ammoniacum auf den Salmiak . . . 237
Salmiak; Benennungen desselben 239
Angaben über seine Bereitung 239
Ansichten über seine Constitution 241
Ammoniak; Bekanntwerden und Darstellung des flüchtigen Alkali's 242
Benennung desselben 244
Unterscheidung des milden und des ätzenden Ammoniaks 245

Seite
Erkenntniß der auszeichnenden Reactionen des flüchtigen Alkali's . . 245
Frühere Wahrnehmungen über das Vorkommen u. d. Bildung desselben 246
Entdeckung des Ammoniakgases 246
Ansichten über die Constitution des Ammoniaks 246
Salpetersaures und schwefelsaures Ammoniak 250
Schwefelammonium 250

Wasser; Wasserstoff.

Einleitung 252
Ansichten über die Verwandlung des Wassers in Erde . . 253
Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei 253
Ueber die alchemistische Verwandlung des Wassers in Stein 254
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme 254
Boyle's, Borrichius', Boerhave's, C. J. Geoffroy's, Eller's, Pott's, Marggraf's, Leidenfrost's, le Roy's, Lavoisier's, Demachy's, Achard's, Scheele's, Wallerius', Fontana's, Dalberg's Untersuchungen und Ansichten.
Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation . . 258
Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers 259
Wasserstoff; Erkenntniß seiner Eigenschaften 260
Benennungen desselben 262
Verwechselung desselben mit anderen entzündlichen Gasen 262
Ansichten über seine Constitution 263
Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs 264
Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist 265
Macquer's und de la Metherie's erste Wahrnehmung der Wasserbildung 265
Lavoisier's frühere Untersuchungen über das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs 266
Watt's Ansichten über die Wasserbildung 266
Cavendish's Entdeckung, daß nur Wasser sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs bildet 267
Lavoisier's Versuche hierüber 267
Untersuchung, wem das Verdienst dieser Entdeckung angehört . . . 268
Bestätigung, daß Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist 270
Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers . . . 272
Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen . . 273
Zerlegung des Wassers durch Elektricität 274
Erklärung der Wasserbildung bei der Verbrennung von Weingeist u. s. w. 274
Widersprüche geg. d. Zusammensetzung d. Wassers u. Widerlegung derselben 274
Irrige Ansichten, die aus der Salpetersäurebildung bei der Vereinigung unreinen Wasserstoffs und Sauerstoffs hervorgingen . . . 277
Wasserstoffsuperoxyd 278

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Einleitung 279
Kohlensäure; Erkenntniß derselben; Libavius', van Helmont's, Fr. Hoffmann's, Black's, Macbride's, Cavendish's, Bergman's u. A. Beobachtungen 279
Benennungen 284
Ansichten über ihre Constitution 285
Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile 286
Ansichten der letzten Phlogistiker 287
Kohlenstoff 288
Organische Kohle; Zusammensetzung und Absorptionsvermögen derselben 288
Graphit 289
Diamant 290

Seite

Kohlenoxyd; frühere Wahrnehmungen desselben; Priestley's, Woodhouse's, Cruikshank's, Clément's und Désormes', Berthollet's u. A. Beobachtungen und Ansichten 293
Kohlenwasserstoff 296

Schwefel; Phosphor; Selen.

Schwefel und seine Verbindungen 301
Schwefel, Schwefelmilch, Schwefelblumen; ältere Ansichten über die Natur des Schwefels 301
Schwefelsäure; Darstellung 303
Eigenschaften 306
Vorkommen 306
Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure 307
Phlogistische Ansicht 307
(Erklärung der Bildung des Schwefels auf nassem Wege) . . . 309
Antiphlogistische Ansicht 309
Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei 310
Wasserfreie Schwefelsäure 311
Schweflige Säure; frühere Wahrnehmungen darüber 313
Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure 314
Unterschweflige Säure 316
Unterschwefelsäure 317
Schwefelwasserstoff 317
Wasserstoffschwefel 319
Schwefelkohlenstoff 320
Schwefelmetalle 322
Aelteste Angabe ihrer Darstellung 322
Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen 322
Erkenntniß der verschieden großen Verwandtschaft des Schwefels zu Metallen 324
Ansichten über ihre Constitution 324
Wahrnehmung der Feuererscheinung bei ihrer Bildung 325

Phosphor und seine Verbindungen 327
Phosphor; früherer Begriff dieses Wortes 327
Entdeckung des eigentlichen Phosphors 327
Darstellung desselben 329
Vorkommen desselben 330
Benennung desselben 331
Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern 331
Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors 334
Phosphorwasserstoffgas 334
Phosphorglas 335
Phosphorsaures Natron-Ammoniak und phosphorsaures Natron . . 336
Phosphormetalle. 337

Selen und seine Verbindungen 338

Boron und seine Verbindungen 339

Borax; frühere Ansichten über seine Bereitung. 339
Ansichten über seine Constitution; Boraxsäure 341
Boron 344

Seite

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Chlor und seine Verbindungen 345
Kochsalz 345
Salzsäure; Bereitung 346
Eigenschaften und Benennung 347
Salzsaures Gas 348
Königswasser 349
Chlor 350
Anwendung zum Bleichen 351
Chlormetalle 351
Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen 353
Aeltere Ansichten über die Salzsäure 353
Scheele's Ansicht über Chlor und Salzsäure 353
Lavoisier's Ansicht über die Salzsäure 353
Berthollet's Ansicht über das Chlor 353
Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800 354
Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac und Thénard 355
Aufstellung der chloristischen Theorie durch H. Davy 356
Vertheidigung der antichloristischen Theorie 357
Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie 360
Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff 362
Chlorsäure und Salze derselben 362
Unterchlorsäure 364
Ueberchlorsäure 364
Euchlorine 364
Unterchlorige Säure, Chloralkalien 365
Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern . . . 366
Chlorschwefel, Chlorphosphor, Chlorselen, Chlorstickstoff, Chlorboron 366
Elaylchlorür, Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlenstoff 366

Fluor und seine Verbindungen 367
Flußspath 367
Flußsäure und andere Fluorverbindungen 368

Jod und Brom 372

Säuren; Alkalien und Erden; Salze.

Ehe wir uns zu den genaueren Angaben wenden können, wie sich die chemische Erkenntniß der einzelnen Substanzen entwickelte, müssen wir zuvor noch betrachten, in welcher Weise sich die Ansichten über einige allgemeinere vorzüglich wichtige chemische Begriffe heranbildeten. Wir wollen hier zunächst untersuchen, welche Meinungen den jetzigen in Betreff der Begriffe von Säure, Basis und Salz vorausgegangen sind. Einleitung.

In wenigen Abschnitten der Chemie zeigt sich eine Aufeinanderfolge so entgegengesetzter und widersprechender Ansichten, als in denen über Säure, Alkali und Salz. Die Eintheilung dieser Körper, die Feststellung der Merkmale einer jeden Klasse, die Frage nach der Entstehung derselben, die Erforschung der Ursachen, auf welchen die auszeichnenden Eigenschaften jeder Klasse beruhen, beschäftigte die Chemiker lange und vielfach; jeder Schritt, welcher in der theoretischen Erkenntniß dieser Substanzen vorwärts gethan wurde, mußte durch harten Kampf gegen lange gehegte Vorurtheile erstritten werden, und als das Resultat aller dieser Bemühungen sehen wir jetzt, daß in Betreff der wichtigsten Fragen heute noch keine definitive Entscheidung erfolgt ist, daß stets nur Widersprüche sich erhoben und geltend zu machen wußten, so oft man auch über die bedeutendsten theoretischen Probleme zu ganz befriedigend scheinenden Ansichten gekommen zu sein glaubte.

Verhältnißmäßig spät erst knüpft sich an die Betrachtung der eben in Rede stehenden Begriffe die Wichtigkeit, welche ihr jetzt zukommt. Spät erst erkannte man die empirische Zusammensetzung der Säuren, der Basen, der Salze; der neueren Zeit gehören die Discussionen über ihre rationelle Constitution an. In den früheren Perioden der Chemie konnte von solchen Forschungen weniger nur die Rede sein; aus diesen Zeiten haben wir hauptsächlich zu berücksichtigen, welche classificatorischen Ansichten man hinsichtlich jener Begriffe hegte, welche Körper man zu den Salzen, welche man zu den Säuren und zu den Alkalien und Erden rechnete.

Einleitung.

Am spätesten unter diesen Körpern lernte man die Säuren als eine eigene große Klasse analoger chemischer Substanzen kennen; am frühesten sind ziemlich bestimmte Ansichten ausgesprochen über die Salze. Als die Chemie einigen Aufschwung nahm, wurde der Begriff »Salz« der allgemeinere, als dessen Unterabtheilungen man Säuren, Alkalien und die eigentlichen, jetzt noch so bezeichneten, Salze unterschied. Wir haben also zuerst die Entwicklung des Begriffs Salz in seiner allgemeinsten Bedeutung zu betrachten, und zuzusehen, wie sich die genannten Unterabtheilungen später in selbstständiger Bearbeitung ausbildeten.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Der Begriff eines Salzes, wie er sich am frühesten in Beziehung zu chemischen Kenntnissen entwickelte, geht von der Betrachtung des Kochsalzes aus. Der lateinische Name Sal soll nach einigen von einer Eigenschaft des letzteren Körpers entlehnt sein, wie Isidorus (ein sevilischer Bischof, der im Anfang des 7. Jahrhunderts lebte und XX L. originum schrieb) berichtet; hiernach würde jenes Wort von exsilire abstammen, wegen des Decrepitirens des Kochsalzes in dem Feuer: Quidam dictum putant, quod in igne exsiliat. Andere aber leiten nach Isidorus das Wort sal von salum oder sol ab, weil es aus dem Meer entstehe, oder unter dem Einfluß der Sonne sich bilde. Alii sal a salo et sole vocatum existimant. Nam aquis maris sponte gignitur spuma in extremis littoribus vel scopulis derelicta et sole decocta.

Diejenigen Körper, welche mit dem Kochsalz Aehnlichkeit haben, bezeichnete man schon in früher Zeit gleichfalls mit dem Namen des erstern; mehr indeß, weil man ihre wesentliche Verschiedenheit von demselben nicht kannte, als wegen der bewußten Erkenntniß einer gewissen Analogie zwischen ihnen. Die Meteorologika des Aristoteles enthalten schon eine Stelle, wo das, was sich aus der abgedampften Lauge von Holzasche beim Erkalten absetzt, geradezu als Salz bezeichnet wird (vergl. Kali). So zählen auch Dioskorides und nach ihm Plinius unter den verschiedenen Arten des Salzes eine auf, welche mildes fixes Alkali war; was bei ihnen ἄνθος ἁλὸς, flos salis, genannt und bei dem gewöhnlichen Salz abgehandelt wird, war höchstwahrscheinlich unreine Soda. Etwas dem Salze Analoges findet Plinius in dem Alumen, das bei ihm salsugo terrae, das Salzartige der Erde, genannt wird. Damals bereits wurde über den Begriff des Salzes die Ansicht ausgesprochen, welche bis zu dem Ende des vorigen Jahr-

hunderts die herrschende blieb, daß nämlich jedes Salz durch Auflöslichkeit charakterisirt werde, daß jedes Salz das Product einer Auflösung durch Abscheidung des Auflösungsmittels sei. Sal omnis aut fit, aut gignitur, sagt Plinius, utrumque pluribus modis, sed causa gemina, coacto humore aut siccato.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Welche Ausdehnung dem Begriffe Salz von den arabischen Chemikern beigelegt worden sein mag, ist nicht ohne Einsicht in die arabischen Manuscripte ihrer Schriften zu entscheiden, da es hier zu sehr auf den Gebrauch eines bestimmten Wortes ankommt, als daß sich aus den viel späteren lateinischen Uebersetzungen darüber etwas Sicheres entnehmen ließe. In diesen letztern kommt übrigens die Bezeichnung Salz oft vor; sie wird dem gewöhnlichen Kochsalz, der Pottasche, dem Salmiak und ähnlichen Körpern beigelegt, und auch von metallischen Salzen ist hier bereits die Rede. An einigen Stellen der Summa perfectionis magisterii von Geber wird sogar schon bestimmt behauptet, alles Salzige (oder Alaunartige) werde an seiner Auflöslichkeit erkannt: Omne, quod solvitur, necesse est salis aut aluminis vel eorum consimilium naturam habere, und: Ex operibus naturae probare possumus, sola salium et aluminum et similium naturam servantia solubilia esse. — Bei dem oben erwähnten Isidorus im 7. Jahrhundert wird das gewöhnliche Salz mit dem Alaun, der Soda, dem Vitriol und ähnlichen Substanzen gemeinschaftlich in Einem Kapitel, de glebis ex aqua, über die aus dem Wasser sich ausscheidenden erdigen Körper, abgehandelt, wonach man für sie die Auflöslichkeit gleichfalls als etwas Gemeinsames erkannt hatte. Bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts werden schon viele noch jetzt als Salze anerkannte Substanzen unter diesem Namen zusammengefaßt; bei Raymund Lull, Albertus Magnus und ihren Zeitgenossen kommen die Benennungen sal marinum, sal petrae oder nitri, sal armoniacum und ähnliche oft vor; bei dem Erstern wird auch als sal der Niederschlag bezeichnet, welchen der Harngeist mit Weingeist hervorbringt; zugleich findet sich bei Allen schon die Bezeichnung sal vegetabile für Pottasche, welche Anlaß gab, die Alkalien überhaupt als eine Unterabtheilung der Salze zu betrachten. Bei Basilius Valentinus finden sich solche Benennungen gleichfalls oft; die Metallsalze faßt er aber besonders unter dem gemeinsamen Namen der Vitriole zusammen.

Von Basilius Valentinus an gewinnt der Begriff eines Salzes

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

eine noch mehr erweiterte Bedeutung. Bisher hatte man unter diesem Wort eine Klasse von Körpern verstanden, die offenbar analoge Eigenschaften besitzen und für welche auch später wirklich analoge Zusammensetzung gefunden wurde; jetzt wurde dieses Wort einem allgemeinen chemischen Princip als Bezeichnung beigelegt; man benannte damit das fixe Unverbrennliche der Körper überhaupt. Wir haben diese Ausdehnung des Begriffs Salz schon im I. Theil (Seite 88 und 97) und bei der Geschichte der Ansichten über die Elemente (II. Theil, Seite 272) besprochen. Paracelsus vorzüglich brachte sie in Aufnahme, allein wie er einerseits dadurch den Begriff Salz unbestimmter und undeutlicher machte, so erkannte er doch andererseits wieder richtig einige von seinen nächsten Vorgängern den eigentlichen Salzen nicht zugezählte Körper als dahin gehörig. So sprach er namentlich zuerst bestimmt aus, daß der Vitriol und der Alaun Salze seien. Der Begriff des Salzes erweiterte sich bald noch mehr, indem man Säuren darstellen lernte, welche krystallisirt und löslich sind, z. B. die Benzoësäure. Man legte diesen den Namen eines Salzes bei, und gab dadurch Anlaß, daß man später alle ihnen analogen Körper, auch die Mineralsäuren, zu den Salzen rechnete.

Andere Chemiker des 16. Jahrhunderts, welche sich gewagten Speculationen weniger hingaben, beachteten nicht die abstracte Bedeutung, welche von Paracelsus mit dem Begriff Salz verbunden worden war, sondern bezeichneten einfach als Salze alle chemischen Verbindungen, die dem gewöhnlichen Salz ähnlich sind, und namentlich Löslichkeit im Wasser und Geschmack besitzen. So stellte Palissy in seiner Abhandlung »des sels divers« den Salpeter, die verschiedenen Vitriole, den Alaun, den Borax, den Zucker, den Sublimat, den Weinstein und den Salmiak mit dem Kochsalz als Salze zusammen. Bei Agricola werden die Salze, deren Darstellung im Großen er lehrt (Kochsalz, Alaun, Salpeter und Vitriol), gemeinschaftlich succi concreti, eingedickte Flüssigkeiten, genannt, was an Plinius' und Isidorus' Auffassungsweise erinnert.

In dem 17. Jahrhundert war einige Confusion in die chemische Bedeutung des Wortes Salz gekommen, insofern man darunter bald das hypothetische Element, bald darstellbare Körper begriff. Die verschiedenen Chemiker jener Zeit gebrauchen es daher in sehr verschiedenem Sinne. Lemery versteht in seinem Cours de chymie (1675) unter Sel principe das, was einem Körper die Consistenz und Schwere giebt. Während er so der Ansicht

des Paracelsus über das Salz als einen für sich nicht darstellbaren Grundstoff sich nähert, weicht er wieder davon ab, indem er als Unterabtheilungen darstellbare chemische Körper, fixes Salz, flüchtiges Salz und wesentliches Salz (das der Pflanzen, welches aus dem ausgepreßten Saft krystallisire) angiebt. Ganz den Paracelsischen Grundstoff hat aber Becher im Auge, und versteht unter Salz nur das fixe Unverbrennliche, mit anderen Worten das Mineralische, wenn er im I. Supplement zu seiner Physica subterranea (1671) sagt: Per salem intelligo omnem terram, lutum, limum, saxum, lapidem, silicem, calcem, arenam, glaream. Undeutlich ist Kunkel, der in seinen »Chymischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis (1677)« das Laugensalz als das Prototyp der Salze zu betrachten scheint, und diesem zwar Kochsalz und Salpeter zurechnet, da sich in ihnen Gehalt an Laugensalz nachweisen lasse, bei Vitriol und Alaun aber Anstand nimmt, weil in ihnen nichts Laugensalzähnliches aufzufinden sei.

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Boyle bestritt die Ausdehnung des Begriffs Salz zur Bezeichnung eines hypothetischen Elementes aller Körper; zur Erkenntniß der Natur der eigentlichen Salze trug er, wie wir gleich nachher sehen werden, Vieles bei, allein die schärfere Begriffsbestimmung, was überhaupt Salz zu nennen sei, wurde durch ihn weniger gefördert. — Stahl brachte noch größere Unbestimmtheit in die Ansichten hierüber; seine Meinung, daß Säuren, Salze, Erden und Alkalien analoge Stoffe seien und in einander übergeführt werden können, ließ das Wort Salz zu einer ganz willkürlichen Bezeichnung für jede chemische Verbindung werden. (Ungeachtet dessen, daß er auch die Säuren, also flüchtige Körper, zu den Salzen rechnet, äußert er doch auch manchmal Ansichten, welche an den früheren alchemistischen Begriff des Wortes Salz, als Bezeichnung für das fixe Unverbrennliche, erinnern. In seinen »Zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten sulphure« (1718) z. B. scheint er die flüchtigen Salze als gar nicht existirend zu betrachten, denn er meint: »der Geburtsbrief der flüchtigen Salze müßte wohl an eben demjenigen Orte gesucht werden, wo man sich um das Geschlechtsregister der kleinen arabischen Könige zu befragen hätte, die in der Turba Philosophorum*) angegeben zu befinden.«) Wie vag die Bedeutung des Wortes

*) Die Turba Philosophorum ist eine alchemistische Schrift, wahrscheinlich aus

Frühere allgemeine Bedeutung des Begriffs Salz.

Salz damals war, kann man daraus entnehmen, daß bei Newton sogar das Wasser zu den Salzen gezählt wird (Aqua, quae est sal admodum fluidus et saporis expers, sagt er [1701] in seiner Optice).

Den Begriff des Salzes bestimmte Boerhave 1732 in der Weise, wie er bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. In seinen Elementis Chemiae betrachtet er die Auflöslichkeit, die Schmelzbarkeit oder Flüchtigkeit, und den Geschmack als die wesentlichsten Kennzeichen eines Salzes. Sal vocatur corpus, quod aqua potest dilui, igne autem fundi, si non avolat prius in auras, quodque gustum humanum afficere valet eo sensu quem saporem appellant. Die Salze theilt nun Boerhave ein in salia alcalina, salia acida, salia sic dicta jam neutra und salia composita; unter den letzteren verstand er die aus Säuren und Alkalien entstehenden Producte, jedoch mit Einschränkungen, von denen unten bei der Geschichte der Neutralsalze die Rede sein wird. Die krystallisirten Verbindungen eines Metalls mit Säuren erkannte er nicht unbedingt als Salze an; die Vitriole namentlich rechnete er zu den Halbmetallen.

Diese Betrachtungsweise blieb nun längere Zeit die herrschende, nur wurden bald auch die Verbindungen der Metalle mit Säuren den eigentlichen Salzen zugezählt, da ihnen die hauptsächlichsten Kennzeichen derselben, Geschmack und Löslichkeit, gleichfalls zukommen. Die letztere bestimmte jetzt vorzugsweise, welcher Körper ein Salz, welcher es nicht zu nennen sei. Bergman entschied sich dahin, daß jede Substanz, die den Geschmack afficire, ein Salz zu nennen sei, wenn sie sich in weniger als dem Fünfhundertfachen ihres Gewichts von reinem siedendem Wasser löse; Kirwan zog die Grenze enger, indem er Löslichkeit in weniger als dem Zweihundertfachen von siedendem Wasser als das Kennzeichen eines Salzes betrachtete. Des Erstern Ausspruch vertheidigte noch 1795 Hildebrandt, obgleich man damals schon ziemlich allgemein die Inconsequenz einsah, welche aus einer solchen Bestimmung hervorging, daß hiernach z. B. zwar das salpe-

---

dem 13. Jahrhundert, in welcher die hauptsächlichsten Ansichten der Alchemisten dargestellt sind, welche in großer Menge persönlich redend, unter meist fingirten Namen, wie Acsubofen, Erictes, Socrates, Bacoscus u. a., aufgeführt werden. Die arabisch klingenden Namen hielten spätere Alchemisten für die arabischer Weisen oder gar Herrscher.

tersaure Blei ein Salz ist, aber nicht das schwefelsaure, daß ebenso der Schwerspath nicht zu den Salzen zu rechnen wäre, u. s. w.

Trennung der Säuren und Alkalien von den Salzen.

Immer deutlicher trat die Zweckmäßigkeit des Vorschlages hervor, die Benennung Salz auf die Substanzen einzuschließen, welche man schon früher als Mittelsalze oder zusammengesetzte Salze von den sauren und den alkalischen Salzen unterschieden hatte, auf die Substanzen, welche aus einer Säure und einer Basis zusammengesetzt sind. Dieser Vorschlag ging hauptsächlich aus den Entdeckungen hervor, welche Lavoisier über die Zusammensetzung der Säuren machte; indem er diese als eine eigenthümliche Klasse analoger Verbindungen hinstellte, trennte er sie zugleich, auch in der Benennung, von den Salzen, und damit war zu einer abgesonderten Betrachtung der Säuren, Salze und Alkalien Veranlassung gegeben. Nur langsam drang indeß diese Beschränkung des Begriffs Salz durch; so rechnete Fourcroy in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie noch 1793 die Säuren, Alkalien und alkalischen Erden zu den Salzen, und unterschied jene als sels primitifs von den sels composés, den eigentlichen Salzen. In Deutschland war es unter den bedeutenderen Chemikern zuerst Trommsdorff, welcher den Alkalien und Säuren den Charakter eines Salzes absprach, und als ein solches nur eine Zusammensetzung von Säuren und Basen anerkannte. Die Chemiker, welche ihre Ausbildung unabhängig von Lavoisier's Einfluß erhalten hatten, hingen meist an der alten Classification noch fest; so z. B. blieb Gren ein Anhänger derselben. Erst in dem Anfange des jetzigen Jahrhunderts wurde die Bezeichnung Salz den Substanzen ausschließlich beigelegt, welche man als aus Säure und Basis gebildet betrachtete.

Wir haben in dem Vorhergehenden angegeben, wie früher der Begriff Salz unbestimmt war, wie man lange die Säuren und Alkalien mit den eigentlichen Salzen zusammenwarf, und erst spät diese Begriffe schärfer sonderte. Eine genauere Einsicht in Betreff des letztern Punktes ergiebt sich indeß erst bei der Betrachtung, wie für jede einzelne Klasse dieser Körper sich die Kenntnisse genauer feststellten, und hierzu wollen wir jetzt übergehen.

Entwicklung der Kenntnisse über die Säuren.

Erste Erkenntniß saurer Substanzen.

Die einzige Säure, von welcher die Alten Kenntniß hatten, war der Essig. Den Begriff »sauer« überhaupt bezeichneten die Griechen und die Römer entweder genau mit demselben Wort, wie den Essig, oder mit einem nahe verwandten (ὄξος Essig, ὀξύς sauer; acetum Essig, acidus sauer). In chemischer Beziehung findet sich bei Dioskorides Nichts mitgetheilt, was die Eigenschaften des Essigs als einer Säure charakterisire; bei Plinius nur, daß der Essig, auf (kalkige) Erde gegossen, ein Aufschäumen hervorbringe. Dieses Aufbrausen des Essigs war schon den Israeliten bekannt gewesen; in den Sprüchwörtern Salomo's ist schon davon ein Gleichniß entlehnt, in ähnlichem Sinne, wie noch jetzt der Ausdruck Aufbrausen Gebrauch findet (»Wer einem bösen Herzen Lieder singt, das ist wie ein zerrissen Kleid im Winter, und Essig auf der Kreide,« übersetzte Luther). Die auflösende Kraft des Essigs auf mancherlei mineralische Substanzen hatte man gleichfalls bemerkt; bekannt ist die von Plinius mitgetheilte Erzählung, daß Cleopatra, um die Wette zu gewinnen, in einer Mahlzeit eine Million Sestertien zu verzehren, Perlen von noch größerm Werth in Essig aufgelöst und die Flüssigkeit getrunken habe. Von der Wahrnehmung, daß der Essig einzelne Mineralien auflöst, scheint auch die übertriebene Vorstellung herzurühren, die man sich im Alterthum von seiner zerstörenden Kraft auf alle Felsarten machte, wie denn Livius und Plutarch berichten, daß Hannibal auf seinem Zug über die Alpen die Felsen vermittelst Essigs weggeräumt habe, und Vitruv namentlich angiebt, daß Kieselfelsen, welche weder Feuer noch Eisen angreife, erhitzt und mit Essig benetzt davon aufgelöst werden.

Bemerkt war also zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung von dem Essig, der damals allein bekannten Säure, die Fähigkeit, mit gewissen Stoffen ein Aufbrausen zu bewirken, und sich mit gewissen Körpern zu Auflösungen zu verbinden. Diese Merkmale gewinnen an Wichtigkeit und wurden zu Kennzeichen einer eigenen großen Klasse von Körpern, als man andere Substanzen darstellen lernte, welchen gleiche Eigenschaften zukommen.

Der ersten Vermehrung der Kenntnisse über die Säuren begegnen wir bei den Arabern; Geber kennt die Bereitung des Scheidewassers und spricht undeutlich von der Schwefelsäure. Die Alchemisten des Abendlands fügten der Lehre von den Säuren neue vorbereitende Arbeiten hinzu; Basilius Valentinus entdeckte die Bereitung der Salzsäure und verbesserte die der Schwefelsäure. Wir wollen hier nicht alle Säuren ihrer Entdeckung nach zusammenstellen; für unsern Zweck genügt die Erinnerung, daß die Kenntniß organischer Säuren von 1600 an zunahm, wo Turquet de Mayerne um 1608 die Benzoësäure, Oswald Croll zu derselben Zeit die Bernsteinsäure kennen lehrte. Auf die Existenz animalischer Säuren lenkten Hiärne's Beobachtungen über die Ameisensäure um 1700 die Aufmerksamkeit der Chemiker. In dem 18. Jahrhundert gewann die Kenntniß der Säuren neue Ausdehnung; Stahl zeigte an dem Vitriolöl und der schwefligen Säure, daß aus einer Säure durch Veränderung ihrer Mischung eine neue Säure entstehen kann; Homberg fügte den bisher bekannten mineralischen Säuren 1702 das Sedativsalz hinzu, und die Phosphor- und die Kohlensäure wurden bald als gleichfalls dahin gehörig erkannt; Scheele zeigte endlich, daß es Säuren mit metallischer Grundlage gebe, und vergrößerte bedeutend die Zahl der bekannten organischen Säuren. Ueber die Entdeckung und das Studium jeder einzelnen Säure werde ich in dem Folgenden noch besonders handeln; hier war nur die Erkenntniß der hauptsächlichsten Substanzen dieser Art, welche die ersten Anhaltspunkte zur Erkenntniß ganzer Klassen von Körpern abgaben, zu berühren.

Erkenntniß der verschiedenen Arten von Säuren.

Die gemeinsamen Kennzeichen, an welchen man die Säuren als zusammengehörende Körper bestimmen lernte, wollen wir nun besprechen. Schon oben haben wir der Beobachtungen erwähnt, die man hinsichtlich des Auflösungsvermögens der ersten bekannten Säure, des Essigs, gemacht hatte. Daß alle Säuren kräftige Auflösungsmittel sind, ließ sie zuerst zusammenstellen. Bei Geber wird die Salpetersäure immer geradezu als aqua dissolutiva bezeichnet, und ebenso die durch Destillation des Alauns erhaltene Flüssigkeit.

Definition der Säuren.

Sehr spät erst studirte man die anderen, jetzt noch vorzüglich berücksichtigten, Kennzeichen, welche entscheiden lassen, ob ein Körper eine Säure ist. Tachenius in seiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis

Definition der Säuren.

(1668) machte vorzüglich darauf aufmerksam, daß der wesentliche Charakter einer Säure darin bestehe, daß sie sich mit Alkalien zu Salzen verbinde, und erklärte demgemäß bereits die Kieselerde für eine Säure. Genauer noch nach allen Seiten charakterisirte Boyle die Säuren, nach ihrer auflösenden Kraft, die sie auf verschiedene Körper mit verschieden großer Energie ausüben, und nach ihren Eigenschaften, Schwefel und andere Substanzen, die in Alkali gelöst sind, aus ihrer Auflösung niederzuschlagen; ferner dadurch, daß sie die blaue Farbe vieler Pflanzen in Roth und die rothe anderer Pflanzen in Hochroth verwandeln, daß sie die durch die Alkalien veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen, und endlich, daß sie ihre hervorstechendsten Eigenschaften durch Vereinigung mit Alkalien verlieren, wobei sie Mittelsalze bilden. Diese Kennzeichen der Säuren bleiben nun stets die als gültig betrachteten, und werden zur Definition dieser Klasse von Körpern angewandt. Ich gebe aus den folgenden Zeiten beispielshalber noch die Aussprüche einiger Chemiker, welche Substanzen, über deren saure Natur man ungewiß war, betreffen. Fr. Hoffmann erklärte 1723, der spiritus mineralis der Gesundbrunnen (die Kohlensäure) sei saurer Natur, weil er in Wasser aufgelöst den Lackmus röthet. Bergman gab 1774 als überzeugende Beweise dafür, die Kohlensäure als eine Säure zu betrachten, die Umstände an, daß ihre Auflösung in Wasser sauer schmeckt und Lackmus röthet, daß sie selbst mit Alkalien sich zu krystallisirten Salzen verbindet, und daß sie zugleich die ätzenden Eigenschaften der Alkalien aufhebt.

Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren.

Wir wollen noch Einiges über die Erkenntniß der verschiedenen Stärke der Säuren anführen. Glauber's Furni novi philosophici (1648) enthalten die ersten allgemeineren Angaben in Beziehung hierauf, daß nämlich die Schwefelsäure die Substanzen, welche in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst sind, von diesen abscheidet und mit sich vereinigt; Tachenius sprach in seiner Antiquissimae medicinae Hippocratis clavis (1668) schon über die Säuren von ungleicher Stärke allgemein aus, daß die stärkere die schwächere aus ihren Verbindungen verdränge; Boyle und Stahl kannten gleichfalls die verschiedene Stärke der verschiedenen Mineralsäuren recht gut. Aus den von Homberg 1699 angestellten Versuchen über die Gewichtszunahme einer gewissen Menge Potasche, wenn sie mit einer Säure gesättigt und entwässert wird (die ich in dem II. Theile, Seite 355, mitgetheit habe), schloß man, daß alle Säuren in Beziehung auf ihre Stärke

darin beſonders verſchieden ſeien, daß dieſelben Gewichte von ihnen wirklich ſaures Weſen und Waſſer in ſehr ungleichen Verhältniſſen enthalten; daß der Eſſig eine ſchwächere Säure als die Schwefelſäure iſt, weil in einer beſtimmten Gewichtsmenge des beſten Eſſigs weniger wirkliche Säure und mehr Waſſer enthalten iſt, als in derſelben Gewichtsmenge Schwefelſäure. Da nach Homberg's Verſuchen eine beſtimmte Menge Laugenſalz bei der Sättigung durch verſchiedene Säuren von ihnen nahe gleichviel wirklich ſaures Weſen aufnimmt, ſo ſchloß Boerhave 1732 daraus, alle Säuren ſeien in Bezug auf ihre ſättigende Kraft gleich ſtark; und er fragte, ob der Eſſig nicht eine ſo ſtarke Säure wäre, als das Vitriolöl, wenn man den erſtern mit einem ſo geringen Waſſergehalt darſtellen könnte, als das letztere. Dieſe Art von Betrachtungen ſetzten ſich ſpäter fort in Bergman's und Kirwan's Unterſuchungen über den Zuſammenhang zwiſchen der Größe der Verwandtſchaft der Säuren zu den Alkalien und den Gewichtsverhältniſſen, in denen ſie ſich neutraliſiren; wir haben darüber bereits im II. Theile, Seite 313 ff., berichtet.

Erkenntniß der verſchiedenen Stärke der Säuren.

Die erwähnten Verſuche von Homberg enthalten zugleich die erſte rationelle Unterſuchungsweiſe, den Gehalt an wirklicher Säure in einer Miſchung aus Säure und Waſſer zu beſtimmen. Damals auch bereits bediente man ſich des ſpecifiſchen Gewichts als eines Hülfsmittels, auf die größere oder geringere Stärke einer Säure zu ſchließen, allein nur zum Zweck einer annähernden Vergleichung; genaue Tabellen, welche für die wichtigſten Säuren das jedem Miſchungsverhältniß mit Waſſer zugehörige ſpecifiſche Gewicht angeben, conſtruirte zuerſt Kirwan; ſeine früheſten Reſultate finden ſich in den Philosophical Transactions für 1781 bis 1783, er erweiterte ſie in einer neuen Arbeit von 1791, und gab ſeinen Tabellen 1801 endlich die Form, in welcher ſie noch jetzt als die Kirwan'ſchen gebraucht werden.

Hinſichtlich der Benennung der Säuren habe ich ſchon im Anfange dieſes Abſchnitts (Seite 8 und 9) einiges hierher Gehörige angeführt. Bei den Abendländern werden bis zum 18. Jahrhundert die Säuren, wie alle flüchtigen Körper, auch oft als spiritus bezeichnet, welches Wort alsdann geradezu Säure bedeutet. Iſt von Salpeterſäure die Rede, ſo bedeutet spiritus fumans die rauchende Salpeterſäure; und ebenſo bei andern Säuren. Ich hebe dies hervor, weil in einem neuern hiſtoriſchen Verſuch der Ausdruck

Benennung der Säuren.

spiritus fumans in einem solchen Zusammenhang irrig als Zinnchlorid (welches als spiritus fumans Libavii benannt wurde) gedeutet wird, und solche Irrthümer zu den unrichtigsten Resultaten in dem Verständniß älterer Schriftsteller führen müssen.

Eintheilung der Säuren.

Was die Eintheilung der Säuren betrifft, so ist die Unterscheidung der mineralischen von den vegetabilischen und animalischen schon ziemlich lange üblich. Schon Boerhave theilt 1732 die Säuren ein in acida vegetantia und acida fossilia, indem er zu den ersteren die in Pflanzen fertig gebildet vorkommenden oder durch Gährung (auch an die Kohlensäure erinnert er hier) oder durch Erhitzung aus Pflanzentheilen entstehenden Säuren rechnet, zu den letzteren aber die im Mineralreiche vorkommenden Säuren zählt, die er zugleich noch dadurch von den vorhergehenden unterscheidet, daß sie zur Auflösung der Metalle geschickter seien, und besonders durch die thierische Lebenskraft nicht verändert werden, was bei den vegetabilischen Säuren der Fall sei. Thierische Säuren kennt Boerhave nicht. — Der Ausdruck »fossile Säuren« ging bald in den »Mineralsäuren« über; Hellot unterscheidet schon 1736 die Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure als les trois dissolvants qu'on nomme acides minéraux. Diese Eintheilung blieb herrschend; bei den Anhängern von Stahl's Schule, z. B. in dem Lehrbuche von Juncker (1730) finden sich bald als eine eigene Klasse von Säuren noch die animalischen, als welche man damals besonders die Säure in den Ameisen anführte. Die genauere Unterscheidung dieser und der vegetabilischen Säuren von den mineralischen wird in der Geschichte der organischen Chemie noch ausführlicher erörtert werden.

Mit dem Sturz der phlogistischen Chemie kommt zu dieser, bisher allein üblichen, Eintheilungsweise der Säuren noch eine andere. Die Zusammensetzung der Säuren wird jetzt genauer untersucht, und die Antiphlogistiker unterscheiden Säuren mit bekanntem und mit unbekanntem Radical; die vegetabilischen und animalischen Säuren werden mit den unorganischen in Beziehung auf das Radical verglichen, und erstere als Säuren mit zusammengesetztem, letztere als Säuren mit einfachem Radical unterschieden. Diese Eintheilungen werden bei den Antiphlogistikern um 1790 etwa herrschend.

Die Eintheilung in Sauerstoff- und Wasserstoffsäuren datirt von 1812,

um welche Zeit die Existenz der letzteren von den meisten Chemikern zugegeben wurde.

Wenden wir uns jetzt zu dem Gegenstande, der unter dem, was über die Säuren gearbeitet wurde, für die theoretische Chemie am wichtigsten ist, zu den Ansichten über ihre Constitution, über die Ursache ihrer gemeinsamen und charakteristischen Eigenschaften. Ansichten über die Constitution der Säuren.

Am frühesten finde ich eine hierher gehörige theoretische Ansicht bei Becher ausgesprochen. Nach der durch ihn hauptsächlich in die Chemie eingeführten Methode zu generalisiren, daß man nämlich die analogen Eigenschaften verschiedener Körper als auf einem Gehalt an einem gemeinsamen Bestandtheil beruhend ansah, sprach er auch in seiner Physica subterranea 1669 für die Säuren aus, daß sie ihre saure Eigenschaften einer Ursäure verdanken, als deren verschiedenartige Verunreinigungen die verschiedene Säuren gewissermassen zu betrachten seien. Alle Salze betrachtete Becher als Mischungen einer elementaren Erde mit Wasser; daraus entstehe besonders das Acidum primigenium oder universale, welches sich mit elementarer Erde noch weiter verbindend die verschiedenen Säuren hervorbringe. Diese Ursäure scheint er am reinsten in der Salzsäure, die aber noch mit kalkiger Erde verunreinigt sei, gefunden zu haben; Acidum universale est spiritus salis, calcis terra alteratus, ist der kürzeste Ausspruch, den er über diesen Gegenstand in dem oben angeführten Werke thut. (Die Salzsäure scheint übrigens schon Glauber für das ursprünglich allein saure Wesen, und die anderen Säuren als Verunreinigungen davon betrachtet zu haben; er ist indeß in Bezug hierauf zu undeutlich, als daß sich etwas Genaueres angeben ließe.) Becher.

Die mit Becher gleichzeitigen Chemiker berücksichtigten die Frage weniger, durch welche Ursache die gemeinsamen Eigenschaften der Säuren hervorgebracht werden.

Sylvius de le Boë spricht sich um 1660 bis 1670 in mehreren Schriften dahin aus, daß alles Aetzende und Scharfe diese Eigenschaften nur von einem Gehalt an Feuermaterie habe, und daß somit die Säuren wie die Alkalien Feuer in ihrer Mischung enthalten. — N. Lemery, den Ansichten getreu, die wir ihn über die Ursache der Affinitätserscheinungen entwickeln sahen (II. Theil, Seite 308 f.), sucht dies Gemeinsame der Säuren darin, daß ihre Molekûle spitzig sind, und die verschiedenen Wir- Sylvius. Lemery.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Lemery.

kungen der verschiedenen Säuren in der verschiedenen Gestalt jener Spitzen. In seinem Cours de chymie (1675) drückt er sich darüber folgendermaßen aus: Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose aussi cachée qu'est celle d'un sel (acide), qu'en admettant aux parties qui le composent des figures qui répondent à tous les effets qu'il produit, je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans les particules de sels pointues, lesquelles sont en agitation, et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes, puisque toutes les experiences le montrent; il ne faut que le gouter pour tomber dans ce sentiment, car il fait des picottements sur la langue, semblables ou fort approchans de ceux qu'on recevrait de quelque matière taillée en pointes très-fines; mais une preuve demonstrative et convaincante que l'acide est composé de parties pointues, c'est que non seulement tous les sels acides se crystalisent en pointes, mais toutes les dissolutions de matières differentes faites par les liqueurs acides, prennent cette figure dans leur crystalisation; ces crystaux sont composéz de pointes différentes en longueur et en grosseur les unes des autres, et il faut attribuer cette diversité aux pointes plus ou moins aigues des différentes sortes d'acide; c'est aussi cette différence en subtilité de pointes qui fait qu'un acide penétre et dissout bien un mixte, qu'un autre ne peut pas rarefier. Ueber den letzteren Punkt, die verschiedene Stärke und Wirkung der Säuren, äußert er an einer andern Stelle noch: Quoyque nous nous apercevions que les acides font tous un mesme effet, qui est de picotter et de penetrer, ils different néanmoins tous en figures de pointes; car selon qu'ils ont receu plus ou moins de fermentation, ils ont aussi, par conséquent, des pointes plus ou moins subtiles, aigues et legeres. Die Frage nach etwas Gemeinsamem in der Zusammensetzung berührt er gar nicht.

Eine ähnliche Ansicht, daß das Sauersein mit einer besonders scharfen und schneidenden Form der kleinsten Theilchen der Säuren zusammenhänge, hatte auch Mayow (vergl. bei der Geschichte der Schwefelsäure); doch behauptete dieser auch, in allen Säuren sei Ein gemeinsamer Bestandtheil. Mayow nahm (in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo, 1669) als Bestandtheil der Luft einen spiritus nitro-aëreus an, welcher zur Unterhaltung der Verbrennung und des Athmens diene (vgl. die Ansichten

Mayow.

über die Atmoſphäre in dieſem Theil); derſelbe Körper, glaubte er, bringe die verſchiedenen Säuren hervor, indem er ſich mit verſchiedenen ſaliniſchen Subſtanzen verbinde. Er faßt ſeine Anſichten zuſammen: Ita demum ostendere conatus sum, quod salia quaecunque acida a particulis salinis, spiritus nitro-aërei ope, ad fluorem sive fusionem evectis (flüſſig gemachten) producantur; et insuper qua ratione id fiat. Quoad differentiam liquorum acidorum, eam a diversitate salium, e quibus iidem constituuntur, procedere putandum est; uti etiam ex eo, quod salia fixa nunc magis, nunc vero minus a spiritu nitro-aëreo atterantur exacuanturque. Et tamen inter salia acida quaecunque affinitas magna est et similitudo; inque iis omnibus particulae nitro-aëreae igneaeque veluti in subjecto idoneo hospitantur.

Ansichten über die Conſtitution der Säuren. Mayow.

Was Becher über eine Primitivſäure geäußert hatte, welche in allen Säuren enthalten ſei, nahm Stahl wieder auf; ſeine Meinung darüber hat er vorzüglich in ſeinem Werke »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer zarten Erde mit Waſſer innig verbunden beſtehen« (1723) ausgeſprochen und noch in mehreren anderen ſeiner Schriften angedeutet; bündiger zuſammengefaßt wurde ſie von ſeinen Schülern, die alle darin übereinſtimmen, als ſeine Anſicht anzugeben, daß die Schwefelſäure die einzig für ſich ſelbſt weſentlich ſalzartige Subſtanz, der einzige ſalzartige Grundſtoff ſei, welcher durch ſeine mit verſchiedenen anderen nicht ſalzartigen Subſtanzen einzugehenden Verbindungen die unzählbare Menge von weniger einfachen ſalzartigen Gemiſchen erzeugen könne. Unter ſalzartig wird aber in der Stahl'ſchen Schule vorzugsweiſe ſauer verſtanden; obgleich Stahl die Säuren, Alkalien und die Verbindungen aus beiden alle als Salze bezeichnet, findet er doch in der ſtärkſten Säure das eigentliche Muſterbild eines Salzes. Weiter aber ſoll nach Stahl jene Univerſalſäure, die Schwefelſäure, einzig und allein ein Grundſtoff zweiter Ordnung ſein, welcher aus der Vereinigung des elementaren Waſſers und der elementaren Erde hervorgehe, alle anderen ſalzartigen Subſtanzen aber complicirtere Verbindungen. So galt die Salpeterſäure bei den Anhängern Stahl's für Primitivſäure, die durch Putrefaction verändert und mit etwas Phlogiſton vereinigt ſei, die Salzſäure für Primitivſäure, die durch ein mercurialiſches Princip verdünnt ſei, von welchem letzteren übrigens Stahl ſelbſt ſagt, er wünſche, daß das Daſein dieſes beſonders von Becher vertheidigten Grundſtoffes ebenſo gut beſtätigt

Stahl.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Stahl.

sein möge, als das des Phlogistons. So versicherte auch Stahl, er habe die Schwefelsäure in Salpeter- und Salzsäure verwandelt, und aus dieser letzteren die Primitivsäure wieder hergestellt, ohne indeß über seine Versuche Genaueres anzugeben.

Diese Theorie über die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren blieb bis zu dem Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie die allgemein angenommene. Keiner unter Stahl's Nachfolgern suchte die Ursache der gleichen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalt an einem an und für sich nicht sauren Stoff, sondern alle hielten die Erklärung für besser, daß alle Säuren nur Verbindungen einer und derselben Ursäure seien, deren letzteren saure Eigenschaften durch die Vereinigung mit anderen Substanzen modificirt würden. Darüber, welches diese Ursäure sei (die bei den verschiedenen Schriftstellern als Acidum primigenium, primitivum, primordiale, universale, catholicum u. a. bezeichnet wird), theilten sich später die Meinungen, doch blieb Stahl's oben besprochene Ansicht die am meisten herrschende; auch Macquer war Anhänger derselben, und in seinem Dictionnaire de chymie (1778) findet man sie als die wahrscheinlichste Theorie der Säuren vorgetragen. Von 1764 an vertheidigte J. F. Meyer, daß ein besonderes ätzendes Princip, welches namentlich beim Brennen des Kalkes aus dem Feuer in diesen übergehe und das er Acidum pingue nannte, auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften aller Säuren sei; Sage bemühte sich 1777, die Phosphorsäure zur Ursäure zu erheben, aber schon 1786 hatte er seine Ansicht geändert und nahm eine besondere Feuersäure, acide igné, an, die der Ursprung aller anderen Säuren sei; diese Feuersäure gebe, mit Phlogiston und Wasser vereinigt, die Lebensluft (den Sauerstoff), mit Phlogiston im Ueberfluß vereinigt die brennbare Luft (den Wasserstoff); je nach den Beimischungen erscheine sie als Phosphorsäure, wie in den thierischen Körpern, oder als Schwefelsäure, oder, durch Putrefaction verändert, als Salpetersäure und Salzsäure.

Macquer.

J. F. Meyer.

Sage.

Die Zeiten waren indeß vorbei, wo solche allgemeine und durch keine Versuche unterstützte Behauptungen bei den Chemikern Glück machen konnten; Lavoisier hatte eine andere Art zu forschen in die Chemie eingeführt. In Bezug auf die Säuren bemühte er sich, auf experimentalem Wege das Gemeinsame in ihrer Zusammensetzung aufzufinden; er fand es in der Substanz, die schon Mayow unter seinem Spiritus nitro-aëreus verstanden zu haben scheint, und welche Lavoisier genauer als Sauerstoff kennen lehrte.

Etwas früher als Lavoisier hatte zwar schon Scheele (in seiner Abhandlung von Luft und Feuer 1777) in der Feuerluft (dem Sauerstoff) den Ursprung aller Säuren zu finden geglaubt; »ich bin geneigt zu glauben,« sagt er hier, »daß die Feuerluft aus einem zarten Feuerwesen, mit Phlogiston verbunden, bestehe, und es ist wahrscheinlich, daß alle Säuren ihren Ursprung von der Feuerluft erhalten.« Später entwickelte er seine Meinung deutlicher, aber in einer Weise, welche von Lavoisier's Ansichten weit entfernt ist. Nach Scheele besteht die Lebensluft aus salinischer Materie, Wasser und wenig Phlogiston; wird ihr ein Theil des Phlogistons entzogen, so entsteht Luftsäure (Kohlensäure), wird ihr alles Phlogiston entzogen, Salpetersäure. Scheele's Vorstellung entsprach somit der in den ersten Jahrzehnten unseres Zeitalters für wahr gehaltenen Theorie über die Zusammensetzung der Säuren nicht.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Scheele.

Lavoisier begründete diese, auf zahlreiche eigene Untersuchungen gestützt und durch gleichzeitige Entdeckungen anderer Chemiker in seinen Forschungen über diesen Gegenstand begünstigt. Die Entwicklung seiner Ansichten über diesen Gegenstand haben wir schon im I. Theil (Seite 308 f.) besprochen, und brauchen hier nur an die wichtigsten Momente zu erinnern, welche Lavoisier's Lehre von den Säuren vorangingen. Die Erkenntniß (1774), daß Verbrennung und Verkalkung auf der Verbindung eines verbrennlichen Körpers oder eines Metalls mit Sauerstoff beruhen, war der Grundstein, auf welchen er seine Theorie aufbaute. An sie schloß sich zunächst die Entdeckung (1775), daß die fixe Luft, das Product der Verbrennung der Kohle, eine Verbindung aus Kohle und Sauerstoff sei; daß die Salpetersäure Sauerstoff enthält, zeigte er 1776, daß die Phosphorsäure aus Phosphor und Sauerstoff bestehe, bewies er 1777; ebenso folgte aus seiner Erkenntniß des Verbrennungsprocesses, daß die schweflige Säure aus der Vereinigung des Schwefels mit dem Sauerstoff entstehe. Die Zusammensetzung der Schwefelsäure zeigte er, noch 1777, durch ihre Zerlegung in Sauerstoff und schweflige Säure. Auf diese Thatsachen gestützt, hielt Lavoisier seit 1778 den Gehalt an Sauerstoff für etwas allen Säuren Gemeinsames und für die Ursache ihrer sauren Eigenschaften, und gab ihm demgemäß den Namen: säureerzeugender Stoff (Oxygène). In Lavoisier's System wurden von jener Zeit an alle Säuren als Sauerstoffverbindungen betrachtet, in welchen der andere Bestandtheil theils ein darstellbarer unzerlegbarer (wie in der Schwefel-, Kohlen-, Phosphorsäure ꝛc.), theils ein nicht darstellbarer, wahrscheinlich unzerlegbarer (wie in der Salz- und

Lavoisier.

Ansichten über die Constitution der Säuren.

Flußsäure), theils ein nicht darstellbarer, zusammengesetzter Körper (wie in den organischen Säuren) sei. Der Sauerstoff wurde jetzt als das säurebildende Princip betrachtet.

Bestreitung der Lavoisier'schen Säuretheorie.

Hinsichtlich der Einwürfe, welche von Seiten der Phlogistiker gegen Lavoisier's Ansichten gemacht wurden, verweise ich hier auf den folgenden Abschnitt, wo über die Versuche zur Vertheidigung des phlogistischen Systems ausführlicher berichtet werden wird. Lavoisier's Entdeckung, daß die meisten Säuren Sauerstoff in ihrer Mischung enthalten, wurde bald anerkannt, aber die von ihm daraus gezogene Folgerung, daß der Sauerstoff das acidificirende Princip sei, bald bestritten. Schon Berthollet erklärte sich 1789 dagegen, daß alle Säuren als sauerstoffhaltig, daß der Gehalt an Sauerstoff als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, auf seine Untersuchung des Schwefelwasserstoffs und der Blausäure gestützt, die sauerstofffrei doch saure Eigenschaften zeigen. Sein Widerspruch wurde indeß wenig beachtet, und Lavoisier's Ansicht blieb die allgemein angenommene; das Vertrauen auf die Richtigkeit derselben ging weit genug, um ihre Autorität als Unterstützung der Annahme gelten zu lassen, daß Schwefel und Stickstoff Sauerstoff enthalten, weil sie ohne weiteren Zutritt von Sauerstoff Säuren bilden können. Erst die Arbeit von Gay-Lussac und Thénard 1809 über die Salzsäure und H. Davy's Untersuchungen über die Constitution dieses Körpers (vergl. die Geschichte des Chlors) führten dahin, daß man an Säuren glaubte, die keinen Gehalt

H. Davy.

an Sauerstoff haben. Davy zuerst stellte als die einzig richtige Ansicht über die Constitution des salzsauren Gases auf, daß es nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe; bald mehrten sich die Beweise für die Existenz von sauerstofffreien Säuren; Gay-Lussac's Entdeckung der Jodwasserstoffsäure (1814), seine Bestätigung, daß die Blausäure keinen Sauerstoff enthalte (1815), wurden die nächsten Stützen der neuen Ansicht über die Säuren, die nicht ohne hartnäckigen Widerstand von Seiten der Anhänger der Lavoisier'schen Theorie in die Wissenschaft eingeführt wurde. Erst von 1820 an, wo Berzelius sich der Davy'schen Ansicht über die Salzsäure anschloß, wurde diese allgemein angenommen.

Mit der Annahme von Davy's Ansicht war die Existenz zweier verschiedenen Klassen von Säuren zugegeben, von sauerstoffhaltigen, und von sauerstofffreien. In Bezug auf die ersteren erkannte man indeß, daß der Sauerstoffgehalt in ihnen nicht als die alleinige Ursache ihrer sauren Eigen-

schaften gelten kann, und Berzelius namentlich machte (z. B. 1819 in seiner Theorie der chemischen Proportionen) darauf aufmerksam, daß der Sauerstoff nicht unbedingt als das principium aciditatis zu betrachten sei, sondern daß das Säurungsprincip jeder Säure in ihrem mit dem Sauerstoff verbundenen Radicale liege, daß der Sauerstoff in dieser Beziehung sich vollkommen indifferent verhalte, indem ja seine Verbindungen ebenso wohl die stärksten Salzbasen als die stärksten Säuren seien, je nach der Natur des Stoffes, mit dem er sich vereinige. So entfernte man sich jetzt von der Ansicht, daß die Ursache der gemeinsamen Eigenschaften der Säuren in dem gemeinsamen Gehalte an Einem Elementarbestandtheil zu suchen sei; ebenso wenig, wie Berzelius in den Sauerstoffsäuren den Sauerstoff als diese Ursache anerkannte, hielten andere Chemiker in den wasserstoffhaltigen Säuren den Wasserstoff dafür. Gay-Lussac hielt es 1815 für wahrscheinlich, daß in der Chlorwasserstoffsäure das Chlor, in der Jodwasserstoffsäure das Jod u. s. w. das Acidificirende sei, meinte aber doch, in der Nomenclatur sei das Gemeinsame zu berücksichtigen, und der Name Wasserstoffsäuren für solche Verbindungen beizubehalten. Auch Davy hielt früher den elektronegativeren Bestandtheil einer Säure für den säurenden Theil derselben, und sah in dem Wasserstoff der Wasserstoffsäuren die säuerungsfähige Grundlage, in dem damit verbundenen Chlor, Jod u. s. w. das säurende Princip; in seinen Elements of chemical philosophy (1812) namentlich stellte er das Chlor neben den Sauerstoff, und auf seine Autorität hin betrachteten viele Chemiker diese beiden Substanzen als Säurebilder; wie der Sauerstoff mit dem Schwefel, so vereinige sich das Chlor mit dem Wasserstoff zu einer Säure. Später entwickelte Davy seine Ansichten in anderer Weise, und was er da vorbrachte, ist der Ausgangspunkt der Discussionen über die Constitution der Säuren, welche noch jetzt nicht erledigt sind. In zwei Abhandlungen von 1815, über die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und über die Zersetzung der chlorsauren Salze durch Säuren, äußerte er sich dahin, daß in dem Jodsäurehydrat die sauren Eigenschaften mit dem Gehalt an Wasserstoff in Verbindung stehen, daß der Wasserstoff in diesem Körper ersetzbar sei durch Metalle, und daß man sich in dieser Weise die Constitution der jodsauren Salze denken könne; daß dem Wasserstoff ein wesentlicher Antheil an der Säurebildung zuzuschreiben sei, da er mit dem Jod allein, wie in der Verbindung mit 1 Aequivalent Jod und 6 Aequivalenten Sauerstoff Säuren bilde. Ebenso betrachtete er es hier als wahr-

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

scheinlich, daß das Chlorsäurehydrat seinen sauren Charakter dem Gehalt an Wasserstoff verdanke, und daß es den chlorsauren Salzen analog sei, deren Metallgehalt in ihm durch Wasserstoff vertreten sei. Davy trennte hier gewissermaßen die chlorsauren und die jodsauren Salze von den anderen sauerstofffauren Salzen, und zwar, weil den ersteren aller Sauerstoff entzogen werden kann, und ihnen doch der salzartige und neutrale Charakter bleibt; zunächst für die Chlorsäure und die Jodsäure stellte er die Behauptung auf, daß ihre sog. Hydrate die eigentlichen Säuren seien, daß in der Zusammensetzung dieser Hydrate das Wasser nicht als solches enthalten sei, daß der Gehalt an Wasserstoff in ihnen als die Ursache der sauren Eigenschaften zu betrachten sei, und daß man ihre Salze als aus Metall einerseits, aus Chlor oder Jod mit sämmtlichem Sauerstoff verbunden andererseits, zusammengesetzt ansehen müsse. Gay-Lussac wandte dagegen 1816 ein, daß die schwefelsauren und salpetersauren Salze ohne Zweifel aus Säure und oxydirtem Metall bestehen, ihre Hydrate aus wasserfreier Säure und Wasser, was als solches in ihrer Zusammensetzung enthalten sei. Gleichfalls 1816 sprach Davy in einer Abhandlung über die Constitution der Säuren sich dahin aus, daß es unrichtig sei, einen bestimmten Körper als acidificirendes oder alkalisirendes Princip hinzustellen, indem dies nichts Anderes sei, als die qualitates occultas in die Wissenschaft wieder einführen; die chemischen Eigenschaften der Körper seien wesentlich durch die gegenseitige Lage der constituirenden Körpermolecüle (corpuscular arrangement) bedingt. Daß die schwefelsauren und die salpetersauren Salze wasserfreie Schwefelsäure und Salpetersäure als solche enthalten, sei gänzlich unbewiesen; die Existenz einer wasserfreien Salpetersäure sei eine bloße Hypothese; aus keinem schwefelsauren oder salpetersauren Salz lasse sich eine Säure ohne Dazwischenkunft eines wasserstoffhaltigen Körpers erhalten. Nur sehr wenige Neutralsalze, meinte Davy, enthalten Säure und Base als solche.

Davy's Ansichten scheinen in Folgendem zusammengefaßt werden zu können: Chlorkalium ist ein neutrales Salz, und ein neutrales Salz bleibt es auch noch, wenn so viel Sauerstoff zutritt, daß aus ihm chlorsaures Kali wird. In diesem Falle ist nicht anzunehmen, daß der Sauerstoff an das Kalium und an das Chlor getheilt sei. Das chlorsaure Kali enthält nicht Kali und sog. Chlorsäure als nähere Bestandtheile, sondern Kalium, Chlor und Sauerstoff. Diese Bestandtheile ordnet Davy in der Art, daß er Kalium einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits setzt,

weil er die Analogie des Salzes mit dem Chlorsäurehydrat im Auge hat, worin er Wasserstoff einerseits und Chlor und Sauerstoff andererseits annimmt, und wiederum macht er diese Anordnung deßhalb, weil er an einen Zusammenhang zwischen dem Gehalt an Wasserstoff und dem sauren Charakter der Verbindung glaubt. Davy betrachtet das chlorsaure Kali als eine Tripelverbindung, und nicht als eine binäre; er ist nicht der Ansicht, daß das Chlorsäurehydrat die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Körpers sei, der sich hier wie ein einfacher, wie das Chlor verhalte.

Ansichten über die Constitution der Säuren. H. Davy.

Erst mit der Aussprechung der letzteren Ansicht ist aber der Schritt gethan, der die Frage über die Constitution der Säuren in der Form erscheinen läßt, wie die Gegenwart sie discutirt. Dulong *) betrachtete zuerst (1816) ein sog. Säurehydrat in der Art, daß er den Wasserstoff als den einen, eine Verbindung als den andern näheren Bestandtheil in ihr annahm; er zuerst betrachtete ein Säurehydrat als eine binäre Verbindung, bestehend aus einem Element und einem zusammengesetzten Körper, und die Salze analog als bestehend aus Metall und diesem zusammengesetzten Körper. An der Oxalsäure entwickelte er seine Ansicht ausführlicher; in dem sog. Hydrat erklärte er den Wasserstoff und die Kohlensäure für die näheren Bestandtheile; er betrachtete das Hydrat als die Wasserstoffsäure der Kohlensäure. In ähnlicher Weise betrachtete er das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat als Wasserstoffsäuren zusammengesetzter Salzbilder.

Dulong.

Dulong's Ansicht fand bei ihrer Aufstellung den entschiedensten Widerspruch; ausgezeichnete Chemiker betrachteten sie als zu Absurditäten führend. Von den Beweisen, die man gegen sie geltend machte, will ich hier nur

---

*) Dulong war 1785 zu Rouen geboren; in seinem sechszehnten Jahre trat er in die polytechnische Schule ein, und widmete sich dann dem Studium der Medicin, welche er auch einige Zeit hindurch zu Paris ausübte, bald aber wieder aufgab, um sich ganz physikalischen und chemischen Untersuchungen hinzugeben. Bei der Untersuchung des Chlorstickstoffs verlor er 1811 ein Auge und drei Finger, was ihn jedoch nicht abhielt, gleich nach seiner Heilung die Versuche darüber fortzusetzen. Er wurde später Professor zu Alfort, und 1823 Mitglied der Akademie der Wissenschaften; diese ernannte ihn auch 1832 an Cuvier's Stelle zu ihrem beständigen Secretär für die Naturwissenschaften, welche Stelle er jedoch seiner Gesundheitsverhältnisse wegen nicht lange bekleiden konnte. Früher schon Professor der Physik an der polytechnischen Schule, wurde er 1830 zum Studiendirector an derselben ernannt. Er starb 1838.

Ansichten über die Constitution der Säuren. Dulong.

einen von Gay-Lussac noch 1816 gegebenen anführen, der, wie es scheint, darauf beruht, daß man damals noch nicht wußte, daß die Salze des Ammoniaks mit Sauerstoffsäuren noch die Elemente des Wassers als wesentliche Bestandtheile enthalten; daß man glaubte, diese Salze bestehen aus sog. wasserfreier Säure und Ammoniak, mit Krystallisationswasser, welches eigentlich nicht zu ihrer Constitution gehöre. In Beziehung auf das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat sagte Gay-Lussac: Mr. Dulong a présenté dernièrement une note, dans laquelle il considère ces corps comme des espèces d'hydracides; mais je ne puis être de son avis. — Si je combine avec l'ammoniaque le gas hydrochlorique ou sa dissolution dans l'eau, j'obtiens le même produit, et l'eau se sépare. Si je fais une combinaison semblable avec les acides chlorique, sulfurique et nitrique, aussi concentrés que possible, l'eau, ou si l'on veut les éléments de l'eau avec laquelle chaque acide est combiné, se sépareront également, et j'aurai des chlorates, des sulfates et des nitrates ne renfermant plus la portion d'hydrogène qui, dans l'opinion de Mr. Dulong, serait la cause de leurs propriétés acides. Par conséquent, les combinaisons de l'oxygène avec le chlore, le soufre et l'azote dans les chlorate, sulfate et nitrate d'ammoniaque, qui correspondent à celle de l'hydrogène avec le chlore dans l'hydrochlorate d'ammoniaque, devraient être des espèces d'hydracides; mais cette opinion ne peut être evidemment soutenue.

Solche Beweise waren damals schlagend. Die unrichtigen Grundlagen, auf denen sie beruhten, wurden bald erkannt; man lernte, daß die Elemente des Wassers mit denen der Sauerstoffsäure und des Ammoniaks nothwendig vereinigt sein müssen, damit sich ein sog. sauerstoffsaures Ammoniaksalz bilden könne. Aber die Ansicht, welche aus jenen Beweisen gegen die Gültigkeit der Dulong'schen Theorie hervorgegangen war, erhielt sich länger; länger dauerte es, bis die Wasserstoffsäurentheorie wieder aufgenommen, und als Leitfaden zur Lösung der schwierigsten Probleme in unserer Wissenschaft versucht wurde. Hierauf ausführlicher einzugehen, würde über die Grenzen einer Geschichte der Chemie weit hinausführen. Die Geschichte der Ansichten über die Säuren ist in dem Vorhergehenden soweit abgehandelt worden, daß ein Begriff darüber, wie die jetzigen Ansichten vorbereitet wurden, wohl genügend gegeben ist.

Entwicklung der Kenntnisse über die Alkalien und Erden.

Die besonderen Eigenschaften der Asche und der Flüssigkeit, welche durch Behandlung der ersteren mit Wasser entsteht, mußten schon früh bemerkt werden. Die ersten Mittheilungen über alkalische Substanzen sind uns von den Israeliten zugekommen, und sie betreffen vorzüglich ihre auflösenden und deßhalb reinigenden Eigenschaften; Asche wurde von diesem Volk bereits bei dem Waschen gebraucht, und als zu demselben Zweck angewandt wird von seinen Schriftstellern eines Stoffs unter dem Wortlaut neter erwähnt, welcher das nitrum der Römer, die heutige Soda, gewesen zu sein scheint. Unter den Griechen kannte Aristoteles die Bereitung eines salzartigen Körpers durch Auslaugen von Holzasche und Abdampfen, ohne aber der besonderen Eigenschaften weiter zu erwähnen. Dioskorides verweilt vorzugsweise bei den medicinischen Eigenschaften der Soda, die er unter verschiedenen Namen anführt; auch deutet er auf ihr Vermögen hin, Oel aufzulösen. Ebenso Plinius, der noch ihrer Fähigkeit, sich mit Schwefel zu vereinigen, gedenkt, und auch weiß, daß sie die Farbe grüner Pflanzen erhöht und zur Glasbereitung anwendbar ist, und daß schon damals statt ihrer ein aus Holzasche gewonnener Körper in den Handel gebracht wurde. Erste Erkenntniß alkalischer Substanzen.

Dies waren ungefähr die Kenntnisse, welche die Alten über Alkalien hatten; ausführlicher werde ich bei der speciellen Geschichte des Kali's und Natrons darüber handeln. Bei den Arabern findet sich die Kenntniß, Alkali durch Verkohlung des Weinsteins zu gewinnen, und der Name Alkali stammt von ihnen her, welcher nach Einigen allgemein ein Product der Verbrennung bedeuten soll, nach Anderen die Bezeichnung einer Pflanze ist, die zur Potaschebereitung vorzüglich angewandt wurde.

So viel ist den folgenden Erörterungen in Bezug auf die erste Erkenntniß eines fixen Alkali's vorauszuschicken. Flüchtiges Laugensalz war den Alchemisten seit dem 13. Jahrhundert bekannt, aber erst viel später Erkenntniß der verschiedenen Alkalien.

Erkenntniß der verschiedenen Alkalien.

wurde es als mit dem fixen in Eine Kategorie gehörend angesehen; erst in dem 17. Jahrhundert werden beide Arten von Alkalien zusammengestellt. Um über die allmälige Erkenntniß der verschiedenen Alkalien eine vollständigere Uebersicht zu geben, erinnere ich hier, daß das fixe Alkali seit 1736 in mineralisches (Natron) und vegetabilisches (Kali) unterschieden wurde. Die Zahl der fixen Alkalien schien hierauf beschränkt bleiben zu sollen; Hahnemann machte zwar 1801 in öffentlichen Blättern bekannt, er habe ein neues feuerbeständiges Alkali dargestellt, welches für die ganze Chemie von größter Wichtigkeit sei, und von dem er die Unze für einen vollwichtigen Friedrichsd'or zum Verkauf anbot; aber als die Berliner Chemiker Klaproth, Karsten und Hermbstädt das neue Alkali, welches von seinem Entdecker, weil es sich im Feuer stark aufblase, Alkali Pnëum oder Pneumlaugensalz genannt wurde, genauer untersuchten, so erkannten sie es als gewöhnlichen Borax. Erst 1817 kam zu dem Kali und dem Natron noch ein drittes feuerbeständiges Alkali, das Lithion, durch Arfvedson's Entdeckung hinzu.

Zusammenfassung der verschiedenen alkalischen Substanzen.

Ungeachtet schon frühe alkalische Substanzen bekannt waren, dauerte es doch ziemlich lange, bis der Begriff der Alkalinität bestimmter erfaßt wurde. Dieser Begriff war den Alchemisten nicht bekannt; über das Gemeinsame, was das fixe und das flüchtige Laugensalz verbinde, sprechen sie sich nicht aus. Der Name Alkali selbst kommt bei ihnen nur wenig vor; sal vegetabile oder sal tartari für das fixe, spiritus urinae für das flüchtige Laugensalz waren die gebräuchlicheren Benennungen. Als Prototyp der Alkalien betrachtete man das durch Auslaugen aus Asche gewonnene, schon früh mit dem Product der Verbrennung des Weinsteins als identisch erkannte Salz; in die lateinische Nomenclatur führt sich hieraus seit 1600 etwa die Bezeichnung sal lixiviosum, in die deutsche später die Bezeichnung Laugensalz für Alkali im Allgemeinen ein. Ein häufigerer Gebrauch des letzteren Namens und zugleich die Verbindung eines bestimmteren allgemeineren Begriffs mit demselben findet sich am frühesten bei den Jatrochemikern. Der Gegensatz zwischen den zwei Principien, welche sie als die Gesundheitsverhältnisse des menschlichen Leibes bedingend ansahen (zwischen der Säure und dem Laugensalz), ließ den Begriff der Alkalinität schärfer fassen; in dem Gegensatze zu dem der Acidität bildete er sich schnell aus. Van Helmont braucht zuerst das Wort Alkali öfter und allgemeiner, er spricht von Alcali

fixum, volatile, occultum u. ſ. w.; ebenſo Sylvius de le Boë, und alle Folgenden.

Welche Körper man von jener Zeit an zu den Alkalien rechnete, ergiebt ſich aus den Angaben über die Kennzeichen dieſer Körperklaſſe, zu deren Betrachtung wir jetzt übergehen wollen.

Definition der Alkalien.

Unter die Kennzeichen, welche man zuerſt dafür angab, gehört das Aufbrauſen. Was den Alten darüber bekannt war, habe ich Seite 8 dieſes Theiles ſchon angeführt. Van Helmont, um 1640, erwähnt des Aufbrauſens der Alkalien mit Säuren, da, wo er von der Entſtehung des spiritus sylvestris ſpricht. Sylvius de le Boë, ſagt ausdrücklich in ſeiner Disputatio de chyli secretione (1659) Aufbrauſen zeige immer das Zuſammentreffen einer Säure mit einem Alkali an (in effervescentia semper observatur concurrere spiritus acidus et sal lixiviosum, corpusve lixivioso sale praeditum). N. Lemery in ſeinem Cours de chymie definirt 1675 geradezu: Pour ce qui est des Alkali, on les reconnaist quand on verse de l'acide dessus, car aussi-tost, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu' à ce que l'acide ne trouve plus de corps à rarefier (aufzulöſen), und an einer andern Stelle giebt er den Begriff eines Alkali's folgendermaßen, nachdem er zuvor von dem Salze geſprochen hat, welches man durch Auslaugen der Aſche erhält: à cause qu'on tire beaucoup de cette espèce de sel d'une plante qu'on appelle Kali, et en François Soude, on a donné par similitude le nom d'Alkali au sel fixe de toutes les plantes, et parce qu'en meslant une liqueur acide avec ce sel, il se fait une effervescence, on a appellé Alkali tous les sels volatiles ou fixes et toutes les matières terrestres qui fermentent avec les acides. So auch hebt Boyle in ſeinen Memoirs for the natural history of human blood, especially the spirit of that liquor (das flüchtige Laugenſalz) (1684) beſonders hervor, daß die Laugenſalze die Eigenſchaft haben, mit Säuren aufzubrauſen; und darüber, daß man manchmal auch Körper erhalte, welche ſich zwar ſonſt wie Alkalien verhalten, allein das Aufbrauſen nicht zeigen, wundert er ſich in ſeiner Abhandlung of the reconcileableness of specific medicines to the corpuscular philosophy: I know several urinous spirits, that I could mix with acid menstruum, without making any manifest conflict or precipitation, und in ſeinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum: I have found, by

Definition der Alkalien.

trials purposely made, that alcalizate spirit of urine drawn from some kinds of quick lime being mixed with oil of vitriol moderately strong would produce an intense heat whilst it produced either no manifest bubbles at all, or scarce any, though the urinous spirit was strong and in other trials operated like an alcali. Desgleichen sagt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732): Horum salium (alcalinorum) proprietas haec est, quod cum omni acido, cui immiscentur, ilico ebulliant ferveantque. Demachy in seinen nach Juncker's Conspectus chemiae bearbeiteten Elements de Chymie (1757), welche die Ansichten der Stahl'schen Schule sehr genau ausdrücken, sagt gleichfalls: Les sels alcalis ont pour propriété, de faire effervescence avec les acides. Und so blieb bis zu 1760 ungefähr die allgemeine Ansicht, daß das Aufbrausen mit Säure eine wesentliche Eigenschaft der Alkalien, daß ihre Umsetzung in einen Zustand, wo sie mit Säuren nicht mehr aufbrausen, ein Herausführen aus ihrem ursprünglichen Zustande sei. Wie man von dieser Vorstellung abkam, und richtigere Begriffe über die Effervescenz erlangte, werde ich gleich nachher bei Betrachtung der Ansichten über die Kausticität berichten.

Als ein weiteres Kennzeichen der Alkalien erkannte man bald, daß durch die Verbindung mit Säuren die charakteristischen Eigenschaften der ersteren vernichtet werden, und daß die der Säuren zugleich mit verschwinden. So charakterisirt schon van Helmont die Laugensalze: Alcali quodvis omnem aciditatem, quam adtingit, perimit, und das ganze iatrochemische System war auf diese gegenseitige Einwirkung der Säuren und Alkalien basirt. Hiernach ist es nicht nöthig, länger dabei zu verweilen, wie alle folgenden Chemiker dieses Merkmal der laugensalzigen Natur einstimmig anerkennen und hervorheben. Wenn aber auch alle folgenden Scheidekünstler überzeugt waren, daß, was alkalisch ist, auch die Säuren neutralisire, so stritt man doch bald, ob, was die Säuren neutralisire, deßhalb allein schon ein Laugensalz zu nennen sei. So ereifert sich Kunkel in seiner Philosophia chymica (davon das deutsche Original 1677 erschienen ist): Admiror non paucos, qui corpora terram solubilem habentes, et sale destituta, veluti sunt creta, calx viva, coralla, oculi cancrorum, conchylia, testae ovorum, et quae hujusmodi sunt alia, alcalibus annumerant, nulla alia ducti ratione, quam quod acida his affusa corrodendo corrosivitatem suam amittunt et intereunt, ut in salibus alcalibus

apparet. Kunkel spricht sich gegen eine solche Erweiterung des Begriffs Alkali aus, auf den Grund hin, daß er es für möglich hält, ein wahres Laugensalz in eine Säure zu verwandeln, was bei den obengenannten erdartigen Körpern nicht gelinge. Stahl hingegen definirt in seinem Specimen Becherianum (1702) als Alkali Alles, was zu den Säuren Verwandtschaft hat und sich mit ihnen vereinigt: Alcalia, recepto usu, intelliguntur, tam salina, quae spontaneis solutionibus, activis et passivis, sub aquea aut fluida propria forma, salibus acidis et concretis sulphureo-pinguibus, prompte coalescunt, quam terrea, quae praecipue prius, nempe concretionem promptissimam cum acidis, subeunt. — Auf die Ansichten, welche man hinsichtlich des Unterschiedes zwischen Alkalien und Erden hegte, werde ich unten bei der Betrachtung der Eintheilung der alkalischen Körper zurückkommen. Definition der Alkalien.

Ein drittes Kennzeichen endlich, welches man für die Charakterisirung der Alkalien aufstellte, war ihre Einwirkung auf die Pflanzenfarben. Daß in dieser Beziehung schon den Römern einzelne Wahrnehmungen nicht entgangen waren, habe ich Seite 23 erwähnt. Der Erste, welcher genauer diese Reactionen studirte, war Boyle; er beobachtete die Veränderung der blauen Pflanzenfarben in Grün, mehrerer rothen in Purpur, der gelben in Roth, welche durch die Laugensalze hervorgebracht wird; zugleich auch, daß sie die durch Säure veränderten Pflanzenfarben wieder herstellen.

Mit den Angaben, wie diese Merkmale der Alkalien festgestellt wurden, können wir den Bericht über die Auffindung ihrer Kennzeichen schließen. Mehrere weniger allgemein gültige, wie z. B. was Fällung von Lösungen in Säure und Aehnliches angeht, ist theils schon (z. B. bei der Geschichte der Wahlverwandtschaft, Theil II., Seite 293 f.) angeführt worden, theils lohnt sich in Bezug darauf nicht ausführlichere Besprechung.

Untersuchen wir jetzt vielmehr, welche Ansichten man über den Unterschied zwischen kaustischen und effervescirenden Alkalien hatte, und wie man die ersteren als die eigentlichen, die letzteren als Verbindungen der Alkalien erkannte. Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Die Erkenntniß der Kausticität der Alkalien nahm ihren Anfang in den Beobachtungen, welche man an dem gebrannten Kalke machte. Es müssen diese so alt sein, als die Anwendung des Mörtels zum Mauern. Dioskorides beschreibt das Brennen des Kalkes genau; dieser gewinnt Erste Erkenntniß der Kausticität.

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

nach ihm dadurch δύναμιν πυρωτικὴν, δηκτικὴν, καυστικήν, eine feurige, beißende, kaustische Wirksamkeit. Das letzte unter den dem gebrannten Kalk hier beigelegten Epitheten blieb das seine hauptsächlichste Eigenschaft bezeichnende; von Paulus Aegineta, in dem 7. Jahrhundert, wird es auch bereits für die ätzende Kalilauge gebraucht (vergl. Aetzkali). Dioskorides, nur die medicinisch-interessanten Eigenschaften berücksichtigend, sagt Nichts von den Erscheinungen, die der gebrannte Kalk mit Wasser zeigt, wohl aber bespricht er, daß er in diesem Zustande sich mit Oel vereinigt. Plinius hebt die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser hervor. Zu jener Zeit auch schon wußte man die Eigenschaften desselben auf andere alkalische Körper zu übertragen; Plinius berichtet, daß man in Aegypten die schlechtere Soda durch Behandlung mit Kalk wirksamer zu machen und so eine verfälschte, der guten ähnlich wirkende herzustellen suchte. Galen theilt über die Bereitung der Seife mit, daß dazu Talg und Asche mit Kalk genommen werde, also durch Kalk kaustisch gemachtes Alkali.

Erste Erkenntniß der Kaustricität.

Die Bereitung des kaustischen Kali's mittelst Kalkes ist den Arabern und den abendländischen Alchemisten geläufig. Lange Zeit betrachtete man aber die milden und die ätzenden Alkalien als nur wenig von einander verschiedene Substanzen; Geber z. B. sagt in seiner Schrift de investigatione magisterii, das sal alcali werde von Einigen aus Soda gemacht, und giebt eine Methode an, krystallisirtes kohlensaures Natron zu bereiten, von Anderen aus Holzasche, und hier giebt er die Vorschrift für die Bereitung des Aetzkali's. Nähere Angaben über das Verfahren, die Alkalien kaustisch zu machen, werde ich bei der Geschichte des Kali's und des Natrons mittheilen.

Basilius Valentinus.

Bei Basilius Valentinus finde ich zuerst eine Ansicht in Beziehung auf die Uebertragung der Kaustricität an Alkali angedeutet; und die Vorstellung, welche er sich über diesen Gegenstand machte, schien Jahrhunderte lang den folgenden Chemikern die beste Erklärung dafür abzugeben. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Das Sal des Weinsteins per se figirt« (macht die Körper durch Verbindung mit sich feuerbeständig), »sonderlich wenn die Hitze aus dem lebendigen Kalk dazu einverleibt wird; denn sie haben beide zu figiren einen wunderbarlichen Grad.« Hier erscheint schon die Meinung, daß es ein besonderer Stoff sei, welcher den Kalk kaustisch mache, daß

dieser Stoff vom Kalk weg und an das Kali gehe, wenn man Weinstein- Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.
salz kaustisch mache. Diese Ansicht blieb lange die herrschende; beim Brennen des Kalkes, dachte man sich, nehme dieser Feuermaterie oder etwas Aehnliches in sich auf, und gebe diese beim Löschen mit Wasser theilweise, beim Behandeln mit Laugensalz an dieses letztere vollständig ab. In dieser Weise meinte van Helmont, der Kalk nehme beim Brennen eine Säure, Van Helmont.
etwa Schwefelsäure, auf, welche beim Benetzen mit Wasser die Erhitzung verursache. Diese Ansicht widerlegte 1676 Ludovici in einer Abhandlung in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, ohne jedoch eine richtigere an deren Stelle setzen zu können. Besonders klar spricht sich Sylvius Sylvius.
1659 in seiner Abhandlung de alimentorum fermentatione in ventriculo aus; er zeigt zuerst den Unterschied zwischen Effervescenz und Fermentation, und bemerkt, daß das Aufwallen des Kalkes mit Wasser von beiden verschieden sei. Dieses aber komme davon her, daß durch das Wasser die bei dem Brennen des Kalkes absorbirte Feuermaterie frei gemacht werde. Sed nec ebullitio ex affusa vivae calci aqua excitata cum alterutra (Gährung oder Aufbrausen) confundi debet, cum isthaec a concluso quidem prius calci ex calcinatione igne, ast per accedentem aquam a compedibus iterum liberato producatur. N. Lemery leitet ebenso die Schärfung des N. Lemery.
Kali's durch Kalk vom Uebertragen dieser Feuermaterie auf das erstere ab; in seinem Cours de chymie (1675) sagt er: La chaux sert à le (den calcinirten Weinstein) rendre fort, car les parties ignées qu'elle contient se meslent parmi ce sel et le rendent encore bien plus actif et plus piquant; und in einer Abhandlung in den Memoiren der Pariser Akademie für 1709 entwickelt er noch weitläufiger, daß Kausticität auf Gehalt an Feuermaterie beruhe. Er betrachtet hier die Feuermaterie als einen materiellen Stoff, welcher Gewicht habe, aber alle Gefäße durchdringen könne. Von seiner Aufnahme rühre die Gewichtszunahme bei dem Verkalken der Metalle her. Die Metallkalke seien dem Aetzkalk analog, allein in den ersteren sei die Feuermaterie weit stärker gebunden, als in dem letztern, wo schon die Benetzung mit Wasser hinreiche, sie frei zu machen. Die Stoffe nun, welche Feuermaterie enthalten, sie aber bei Berührung mit organischen Substanzen leicht an diese abgeben und auf sie wirken lassen, sind nach Lemery kaustische. — Auch Homberg trat dieser Meinung bei. In den Memoiren Homberg.
der Pariser Akademie für 1700 theilte er Beobachtungen über die Neutralisation der Säuren durch die Erden mit, und besprach hier auch die Ur-

Ansichten über die Kaustizität der Alkalien und des Kalkes.

sache der Kaustizität des Kalkes. Nachdem er auseinandergesetzt hat, daß man die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung (vergl. hierüber bei der Geschichte der Ansichten über die Metalle) nur durch die Annahme einer Fixirung von Feuermaterie erklären könne, fährt er fort: Etant donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, je ne vois pas de difficulté d'admettre la même chose dans la chaux vive; et supposant que la chaux vive contient des particules du feu, qui sont fort agissantes, nous pouvons fort bien comprendre, que la chaux vive pourra produire certains effets, tandis qu'elle n'aura pas encore perdu les particules du feu, et qu'elle ne les produira plus, lorsque les particules du feu l'auront quittée (nach dem Benetzen mit Wasser). Ebenso spricht sich Kunkel 1677 in seinen chymischen Anmerkungen von den principiis chymicis und später in seinem Laboratorium chymicum geradezu dahin aus, daß bei der Aetzendmachung des Kali's oder Ammoniaks durch Kalk sich ein corrodirender Stoff, den er eine Säure nennt, mit ihnen vereinige, welcher vorher mit dem Kalke verbunden gewesen sei. Auch Stahl, der in seinem Specimen Becherianum (1702) die Aetzkraft des Kalkes besprochen hat, scheint in dem Feuer die Ursache derselben zu finden, doch ist mir der Gedankengang, der ihn dabei leitete, nicht ganz klar; was er besonders hervorhebt, ist die Trennung des Wassers von der Erde, welche durch das Brennen des Kalkes bewirkt werde, und der Kalk erhitze sich mit Wasser in dem Bestreben, durch die Vereinigung mit ihm ein salzartiger Stoff zu werden. Sein Schüler Neumann suchte 1726 zu beweisen, daß ein ätzendes Alkali unter allen Umständen nur dann erhalten werden kann, wenn Stoffe angewandt werden, die der Wirkung des Feuers zuvor einmal ausgesetzt waren; bei anderen Schülern Stahl's wird auf die Feuermaterie weniger Gewicht gelegt, und die Aetzendmachung des Alkali's durch Kalk in einer Weise erklärt, die der heutigen Theorie näher kommt, als alle früheren. In Juncker's Chemie findet sich jener Vorgang folgendermaßen erklärt. Alle Salze, die sauren, neutralen und alkalischen, enthalten nach Stahl eine Primitivsäure. Allein die Laugensalze sind um so alkalischer, je weniger von dieser Primitivsäure sie enthalten; ebenso wie sie um so weniger alkalisch sich zeigen, mit je mehr Säure man sie verbindet. Das Weinsteinsalz enthält noch eine gewisse Menge dieser Säure, wird es mit Aetzkalk behandelt, so wird ihm diese Säure meist entzogen; es wird alkalischer als vorher, d. h. kaustisch. Boerhave

Kunkel.

Stahl.

Neumann.

Juncker.

Boerhave.

1732 meint mit den meiſten der damaligen Chemiker, daß das Aetzende des Kalkes ihm nur aus dem Feuer zutrete, äußert ſich aber nicht beſtimmt, ob er die Aetzendmachung des Weinſteinſalzes als eine Uebertragung des Aetzenden aus dem Kalk anſehe. Discimus, ab igne conciliari inerti saxo (Kalkſtein), aut animalium testis, hanc acrimoniam, aliunde non facile comparandam. An ergo ipse quoque sal vegetabilis, dum in alcali abit fixum, ab igne acquirit acrimoniam? fragt er in ſeinen Elementis chemiae.

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes.

Andere Chemiker ſuchten die Kauſticität des gebrannten Kalkes aus anderen Urſachen zu erklären, zum Theil auf ſehr unrichtige Betrachtungen geſtützt, wie denn z. B. Brand in den Denkſchriften der Stockholmer Akademie von 1749 zu beweiſen ſuchte, der gebrannte Kalk enthalte flüchtige, ſcharfe Theile, welchen er ſeine Schärfe verdanke; das laſſe ſich durch Deſtillation deſſelben mit Urin beweiſen, wo ſie ſich entwickeln. Die faſt allgemein angenommene Anſicht war indeß die, daß der Kalk Feuermaterie enthalte, und daß dieſe ſich auf das Alkali übertragen laſſe, daß Kauſtiſchwerden die Folge der Aufnahme eines Stoffes, nicht des Abgebens von einem Stoff ſei. Auch Macquer, der dieſe Anſicht ſpäter beſtritt, pflichtete ihr früher bei, wenigſtens iſt mit ihr ganz im Einklang, was er in ſeinen Eléments de chymie pratique (1751) über die Aetzendmachung des Kali's ſagt: Le but de cette opération est de réunir avec le sel alcali fixe ce que la chaux a de salin et d'âcre. — On le combine avec la partie la plus âcre, la plus subtile et la plus saline de la chaux. Nous n'entreprendrons point ici d'expliquer pourquoi le sel alcalin que l'on combine avec la chaux, aquiert une si grande causticité. Cette question nous parait une des plus délicates et des plus difficiles à resoudre que nous offre la chymie.

Brand.

Macquer.

Bis hierher hatte man zwiſchen ſolchen Laugenſalzen, welche mit Säuren efferveſciren, und ſolchen, die es nicht thun, keinen weſentlichen Unterſchied gemacht; beide wurden als Alkalien, als dieſelben Körper, nur von verſchiedener Stärke, betrachtet, etwa wie man dieſelbe Säure von verſchiedener Stärke machen kann. Das Aufbrauſen mit Säuren wurde erſt ſpäter als das Weggehen eines beſtimmten Stoffes erkannt, der bisher in Verbindung geweſen iſt. Viele Chemiker ſahen noch um 1700 dieſes Aufbrauſen nicht als eine Ausſcheidung einer luftförmigen Subſtanz an, ſondern nur als einen mechaniſchen Tumult; ihre Anſicht drückt N. Lemery

Genauere Unterſuchung der Efferveſcenz.

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

Genauere Untersuchung der Effervescenz.

1675 in seinem Cours de chymie gut aus, wenn er sagt: L'alcali est une matière terrestre et solide, dont les pores sont figurez, de façon, que les pointes acides y estant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et selon que les parties, qui composent cette matière, sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de resistance, ils font une plus forte ou une plus petite effervescence; ainsi nous voyons que l'effervescence qui arrive en la dissolution du coral est bien moins violente que celle qui se fait en la dissolution de l'argent. Was die Erkenntniß des Körpers betrifft, welcher bei der Effervescenz sich entwickelt, so werde ich genauere Angaben darüber in der speciellen Geschichte der Kohlensäure beibringen. Van Helmont hatte nachgewiesen, daß ein Gas dabei frei wird, Niemand indeß dachte daran, das Effervesciren eines Alkali's dem Aetzendsein desselben entgegenzusetzen. Man war sogar ungewiß, ob das aus milden Alkalien mit Säuren sich entwickelnde Gas ganz von den ersteren herrühre; Hales meinte in seinen Vegetable Staticks (1727), — weil bei der Destillation mehrerer Säuren keine Luftentwicklung sichtbar wurde, sondern das Wasser aus dem mit der Retorte verbundenen pneumatischen Apparat in diese zurückstieg — die Säuren seien Körper, welche viele Luft absorbiren, und die Luftentwicklung bei Mischung von Alkalien mit Säuren komme theilweise von den letzteren her. Diese Unbestimmtheit in den Meinungen über die Effervescenz und ihren Zusammenhang mit der Kausticität dauerte fort, bis Black seine Arbeiten diesem Gegenstande zuwandte, und über die Ursache der Kausticität der Alkalien Ansichten entwickelte, welche jetzt noch als die wahren anerkannt werden.

Black.

Black wurde zu diesen Untersuchungen veranlaßt durch die Streitigkeiten, welche damals in England hinsichtlich der verschiedenen Wirksamkeit der verschiedenen Arten kaustischen Kalkes in Bezug auf die Auflösung der Harnsteine geführt wurden; einige Aerzte behaupteten, das Kalkwasser werde zu diesem Zweck am besten aus Kalkstein gemacht, und dieses sei besser, als das mit gebrannten Austerschalen bereitete, andere das Gegentheil. Black nahm sich vor, verschiedene solcher kaustischer Körper zu untersuchen, und 1755 bereits lagen als Resultate dieser Forschung die Beweisführung, daß die Magnesia eine besondere Erde sei, und die Aufdeckung des Unterschiedes zwischen ätzenden und effervescirenden Laugensalzen vor. Aus den Nachrichten, die über Black's Tagebuch seiner Arbeiten bekannt geworden

sind, geht hervor, daß er anfänglich selbst an die Existenz einer Feuermaterie glaubte, welche durch ihre Verbindung mit dem Kalk diesen kaustisch mache, und sich von ihm an Alkalien übertragen lasse. In einem seiner ersten Experimente untersuchte er, ob diese Feuermaterie aus dem Kalk entweiche, wenn dieser lange Zeit der Luft ausgesetzt bleibt, da er dann zu mildem Kalk wird; er glaubte, der Kalk müsse hierbei leichter werden, allein er fand, daß er schwerer wird, und daß eine beträchtliche Luftabsorption stattfindet. Er stellte nun entsprechende Versuche mit Magnesia an; zuerst stellte er fest, daß die mit Säuren aufbrausende Magnesia bei dem Glühen stark an Gewicht abnimmt, daß sie nach dem Glühen nicht mehr mit Säuren braust, aber doch mit ihnen ganz dieselben Salze bildet, wie nicht geglühte Magnesia. Er nahm sich jetzt vor, die Substanz kennen zu lernen, welche bei dem Glühen der Magnesia weggeht, und deren Abscheidung die Gewichtsverminderung bewirkt. Zu dem Ende glühte er magnesia alba in einer gläsernen Retorte, die er mit einer wohl abgekühlten Vorlage versah, und erhitzte die erstere bis zum Rothglühen. Er erhielt eine nur sehr geringe Menge Wasser, und doch hatte die Retorte bedeutend an Gewicht abgenommen. Jetzt richtete sich Black's Gedankengang specieller darauf, daß hier ein Gas entwichen sein könne, und zugleich bemerkte er, daß es wohl dasselbe Gas sein möge, welches bei der Einwirkung der Säuren auf magnesia alba sich entwickelt Er untersuchte, woher die magnesia alba, die aus einer Auflösung von calcinirter Magnesia in Säure durch mildes Laugensalz gefällt wird, das Gas nimmt, welches sie nach der Fällung effervescirend macht, und fand, daß sie es nur von dem Laugensalz nehmen könne. Es müssen also auch die Laugensalze im effervescirenden Zustande das Gas in sich enthalten, welches bei dem Glühen von magnesia alba sich aus dieser entwickelt, und sie verbinden sich weiter nur mit Säuren, indem sich dieses Gas ausscheidet; bei der Niederschlagung eines Magnesiasalzes durch mildes Alkali geht das Gas von dem letztern weg und tritt an die Magnesia, mit welcher vereinigt es sich niederschlägt. Er machte zur Bestätigung dieser Ansicht noch einen quantitativen Versuch; er calcinirte eine gewogene Menge magnesia alba und löste sie dann in Schwefelsäure auf, was ohne Aufbrausen vor sich ging; die Lösung schlug er mittelst Pottasche nieder. Der Niederschlag wog, gewaschen und getrocknet, fast genau so viel, wie die ursprünglich angewandte magnesia alba, und verhielt sich in jeder Beziehung wie diese; die Pottasche hatte an die

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes. Black.

Ansichten über die Kaustícität der Alkalien und des Kalkes. Black.

calcinirte Magnesia die Menge Gas abgetreten, welche die letztere nöthig hat, um zu effervescirender magnesia alba zu werden. Er untersuchte das Gas, welches sich durch Säuren aus milden Alkalien oder Kalk oder magnesia alba entwickelt, und fing es besonders auf. Er nannte es fixe Luft, und entdeckte bald, daß es identisch ist mit dem bei der Gährung sich entwickelnden Gas.

So kam Black zu dem Schlusse, daß die effervescirenden Erden und Alkalien ein Gas als Bestandtheil in sich enthalten, welches aus den ersteren durch Hitze austreibbar ist, aus den letzteren nicht, welches aber aus beiden durch Säuren entwickelt werden kann; daß die von diesem Gas befreiten Alkalien und Erden ätzend sind, und daß ihre Aetzbarkeit also nicht auf einem Gehalt an einem besondern Stoff beruht, sondern ihnen im ganz reinen Zustande eigenthümlich ist; daß sie ätzend gemacht werden durch Abscheidung der fixen Luft; daß der Aetzkalk die Alkalien kaustisch macht, nicht durch Abgabe einer ätzenden Materie an sie, sondern durch Entziehung der fixen Luft von ihnen. Von dieser Gasart erkannte er, daß sie die Alkalien in einem gewissen Grade neutralisirt, durch Verbindung mit ihnen ihre ätzenden Eigenschaften aufhebt.

So geeignet auch Black's Erklärung war, über die Ursachen des Kaustischseins und Nichtkaustischseins der Alkalien Aufschluß zu geben, so wurde sie doch hartnäckig bestritten. Bald nach ihrer Bekanntwerdung erhob sich die alte Ansicht, daß Kausticität auf einem Gehalt an Feuermaterie beruhe, welche sich von einem Körper auf den andern übertragen lasse, mit neuer Kraft. Dies geschah namentlich in Meyer's Theorie über das Acidum pingue.

Meyer.

Johann Friedrich Meyer, Apotheker in Osnabrück, ein verdienstvoller Chemiker der damaligen Zeit, unternahm es in seinen »Chymischen Versuchen zur nähern Erkenntniß des ungelöschten Kalkes, der elastischen und elektrischen Materie, des allerreinsten Feuerwesens und der ursprünglichen allgemeinen Säure« (1764), die ältere Ansicht zu vertheidigen. Als Hauptgrund gegen Black's Theorie wurde angesehen, daß sie die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser nicht erkläre. Meyer behauptete, der Kalk verliere bei dem Brennen nichts als Wasser; aus den Körpern, deren Verbrennung ihn erhitze, trete ihm aber Feuermaterie zu, und die Aufnahme von dieser sei es, welche ihn ätzend mache. Der milde Kalk und die milden Laugensalze seien die eigentlichen Alkalien, so rein man sie darstellen könne,

und das Aufbrausen mit Säuren komme ihnen als eine wesentliche Eigenschaft zu. Brausen sie mit Säuren nicht auf, so komme dies daher, weil sie schon mit einem säureähnlichen Körper verbunden seien; so z. B. brause essigsaures Kali nicht, wenn man es in Schwefelsäure auflöse. Nach dem Brennen des Kalkes brause er nicht mehr mit Säuren; es müsse ihm also ein säureähnlicher Stoff zugetreten sein, oder mit anderen Worten, die Feuermaterie, welche sich während des Brennens mit ihm verbinde, müsse selbst saurer Natur sein. Um dieser Feuermaterie einen chemischen Namen zu geben, bezeichnete sie Meyer als acidum pingue fette Säure, aus dem Grunde, weil die seiner Meinung nach mit ihr vereinigten Alkalien (die ätzenden) eine fettähnliche Beschaffenheit bei Berührung mit dem Finger wahrnehmen lassen. Die ätzenden Alkalien sind also nach Meyer Mittelsalze, bestehend aus Alkali und acidum pingue; die Darstellung derselben geht aus von der des Kalksalzes, welches erhalten wird, indem man das acidum pingue bei seinem Freiwerden in der Verbrennung an Kalk concentrirt; andere Salze, das Kali-, Natron- und Ammoniaksalz z. B., werden dargestellt durch Zersetzung des Kalksalzes; jene Alkalien entziehen dem Kalksalze die Säure, und werden dadurch ätzend, während der Kalk, seiner Säure und somit der Ursache seiner Kaustcität beraubt, milde zurückbleibt. Aus dem Kalksalze wird aber das acidum pingue theilweise schon durch Wasser ausgetrieben, und da es fast reine Feuermaterie ist, so muß eine starke Erhitzung stattfinden.

Ansichten über die Kaustcität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

So weit ist gegen die Meyer'sche Theorie, von dem Standpunkt der Anhänger des phlogistischen Systems aus, nichts einzuwenden; sie bekümmert sich nicht um die quantitativen Erscheinungen und erklärt die qualitativen vortrefflich. Die Lehre vom acidum pingue ist die letzte bedeutende theoretische Leistung der Richtung, welche durch die Aufstellung der phlogistischen Theorie eingeleitet worden war; Meyer's Lehre repräsentirt diese Richtung in ihrer ganzen Eigenthümlichkeit, mit allen Vortheilen, die der Wissenschaft durch consequente Erklärung und Zusammenfassung isolirter Thatsachen erwuchsen, und mit allen Nachtheilen jener Richtung. Und ebenso ist der Umsturz der Theorie vom acidum pingue das Vorspiel der Widerlegung der ganzen Phlogistontheorie; in allen Einzelnheiten gleichen sich die Reform der Lehre von der Kaustcität durch Black und die spätere Reform der Lehre von der Verbrennung durch Lavoisier; in allen Einzelnheiten entsprechen sich die Einwürfe, welche die Anhänger der

Ansichten über die Kaustizität der Alkalien und des Kalkes. Meyer.

älteren Ansichten gegen die Neuerungen machten, die Uebergänge, auf welchen den nicht mehr abzuweisenden neuen Lehren beizutreten man sich endlich entschloß. Die Betrachtung der Einwürfe gegen Black's Theorie und der Modificationen, wodurch man sie mit der ältern Ansicht in Harmonie bringen wollte, beschäftigt uns jetzt; die Uebereinstimmung, welche die Einwürfe gegen die antiphlogistische Theorie und die Modificationen, die man an ihr anzubringen suchte, mit jenen zeigen, wird uns bei der speciellen Geschichte der Verbrennung und des Sauerstoffs sichtbar werden.

Meyer's Theorie litt aber, abgesehen von der gänzlichen Vernachlässigung der quantitativen Erscheinungen, auch noch an anderen Gebrechen, die selbst einige Anhänger der Richtung, nur die qualitativen Erscheinungen zu beachten, gegen sie auftreten ließen. Zuvörderst wurde das acidum pingue in gar zu vielen Fällen als Vehikel zu gewagten Erklärungen gebraucht; auf dem Gehalt an ihm sollte die Kaustizität der Alkalien beruhen, und es sollte auch die Ursache der ätzenden Eigenschaften der Säuren sein. In den Mittelsalzen, wo es hiernach in größter Menge sich vorfinden sollte, wäre also die stärkste Kaustizität zu suchen; diese aber ist in ihnen vielmehr verschwunden. Meyer erklärte diese Erscheinung als durch das Entweichen des acidum pingue verursacht; daß dieses aber bei der Vermischung einer Säure mit einem Alkali frei werde, beweise die bei diesem Vorgange sich entwickelnde Hitze. Weiter ist nach ihm das acidum pingue der Stoff, durch dessen Aufnahme die Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, und zugleich ist es auch wieder die Feuermaterie, welche bei dem Verbrennen von Kohlen aus diesen frei wird. Somit stimmt in dem letzteren Falle sein Begriff mit dem des Phlogistons überein, aber in dem erstern ist er diesem entgegengesetzt; und man machte mit Recht dagegen geltend, daß nach dieser Betrachtungsweise das Verkalken von Metallen und das Verbrennen von Kohlen nicht als analoge, sondern vielmehr als entgegengesetzte Vorgänge anzusehen wären. Es wurde auch das acidum pingue als die Ursache der Farbe vieler durch Hitze bereiteter Körper, des Zinnobers z. B., betrachtet. Endlich aber soll das acidum pingue, welches fast reine, nur mit wenig eines andern Körpers zu einer Art Säure verbundene Feuermaterie sei, materieller Natur sein, und nur durch die Verbrennung materieller Dinge entstehen; es soll durch die Verbrennung von Holz, Kohlen u. s. w. erhalten werden können, allein nicht in der Wärme enthalten sein, welche von der Sonne ausgeht; nach Meyer kann

man durch die Hitze der Sonnenstrahlen, wenn man sie auch durch ein Brennglas verstärkt, Kalk nicht kaustisch brennen.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Meyer's Theorie gewann viele Anhänger; die scheinbare Einfachheit seiner Erklärungsweise, der Umstand, daß er eine in die Sinne fallende Eigenschaft, das Aetzendsein, durch den Gehalt an einer bestimmten Substanz erklärte, während nach Black das Zukommen einer eminenten Eigenschaft auf nichts weiter beruhen sollte als auf dem Verlust eines Bestandtheils, ließen viele Chemiker an die Existenz eines acidum pingue glauben. Dazu kam, daß Meyer, ein geübter praktischer Chemiker, für Alles, was die Aetzendmachung der Alkalien angeht, so bestimmte und brauchbare Vorschriften gab, daß diese Operationen nach seinen Angaben besser gelangen als nach jeder andern, was denn auch als ein Beweis für die Richtigkeit seiner theoretischen Ansichten betrachtet wurde.

Meyer.

Zwischen den Anhängern Black's und Meyer's entspann sich jetzt ein Streit, der mehrere Jahre hindurch die Chemiker vorzugsweise beschäftigte. Nimmt der Kalk bei dem Aetzendwerden etwas auf, und ist dies die Ursache der Kausticität; oder verliert er etwas, und ist dies die Ursache; oder endlich verliert er etwas und nimmt er zu gleicher Zeit etwas auf? Ueber diese Fragen äußerten sich viele Chemiker und mit sehr verschiedenen Ansichten.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Für Black's Lehre erklärten sich offen zuerst mehrere seiner Landsleute. David Macbride, der später als Wundarzt sich rühmlichst bekannt gemacht hat, trat in seinen Experimental Essays on the fermentation of alimentary mixtures, on the nature and proprieties of fixed air etc. (1764) der Ansicht bei, daß das Kaustischwerden des Kalkes nur auf dem Weggehen der fixen Luft beruhe. In demselben Sinne äußerte sich Cavendish in seiner 1766 erschienenen Arbeit über die Kohlensäure.

Zu dieser Zeit wurde aber auch der Einfluß der von Meyer 1764 öffentlich mitgetheilten Theorie merkbar. Viele deutsche Chemiker hingen ihr an; unter den französischen vertheidigte sie hauptsächlich Baumé, und stützte sich auf sie in den Erklärungen, welche er in seinem Manuel de chymie 1766 gab. Baumé verwarf zwar den Namen acidum pingue, und hielt das, was Meyer damit bezeichnet hatte, geradezu für Feuermaterie, seine Ansicht an die schon von Lemery ausgesprochene anknüpfend, allein er veränderte nur den Namen, und seine Erklärungen sind sonst die von Meyer gegebenen.

Ansichten über die Kaustizität der Alkalien und des Kalkes. Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Dem von vielen Seiten der Meyer'schen Theorie gegebenen Beifall stellte sich zuerst Jacquin*) der ältere in Wien entgegen; 1769 publicirte er sein Examen chemicum doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo, respectu calcis, welches auch in einer deutschen Uebersetzung 1770 herauskam. Er wiederholte die Versuche von Black und Macbride, bestätigte sie, und schloß sich der Theorie des Erstern an; er suchte zugleich die Aetzkraft der von fixer Luft befreiten Alkalien in der Art zu erklären, daß er annahm, sie beruhe auf dem Bestreben der ätzenden Substanzen, sich mit Luft zu verbinden; Luft werde dem organischen Körper, womit ätzende Substanzen in Berührung kommen, entzogen, und dieser so zerstört. Gleichzeitig trat Spielmann in einem Examen acidi pinguis 1769 gegen Meyer und gegen Black auf; er leugnete, daß die Aetzendwerdung auf Verlust an fixer Luft, und auch, daß sie auf Verbindung mit Feuermaterie beruhe; nach seiner Meinung wird der Kalk kaustisch, indem er beim Brennen Wasser verliert, und Kausticität ist das Bestreben, sich mit Wasser zu verbinden; die kaustische Wirkung beruht in dem Entziehen des Wassers aus den organischen Substanzen.

Auf Jacquin's Vertheidigung der Black'schen Theorie folgten alsbald zahlreiche Angriffe auf dieselbe, und Rechtfertigungen der Meyer'schen Lehre. Wir nennen hier nur die bedeutenderen. Kranz, Professor in Wien, äußerte sich heftig gegen Jacquin in seiner Examinis chemici doctrinae Meyerianae de acido pingui et Blackianae de aëre fixo rectificatio (1770), mehr indeß Grobheit als Gelehrsamkeit und Scharfsinn dabei verrathend; Wiegleb veröffentlichte (in demselben Jahre) seine »Vertheidigung der Meyer'schen Lehre vom acido pingui gegen verschiedene dagegen gemachte Einwendungen«. Der Letztere stützte sich auf etwas, dessen Rich-

*) Nicolaus Joseph von Jacquin, geboren 1727 zu Leyden, wurde 1768 Professor der Chemie und Botanik zu Wien, wo er 1817 starb. Außer der oben erwähnten Schrift erschienen von ihm noch für die Chemie: Anfangsgründe der medicinisch-praktischen Chemie (1783, neue Auflagen 1785 und 1798), und von 1778—1781 eine Sammlung von Aufsätzen unter dem Titel: Miscellanea Austriaca ad botanicam, chemiam et historiam naturalem spectantia, welche von 1786—1796 unter dem Titel: Collectanea ad botanicam etc. spectantia fortgesetzt wurde. — Sein Sohn Joseph von Jacquin, welcher dieselben Lehrfächer an der Wiener Universität nach seinem Vater bekleidete, schrieb ein Lehrbuch der allgemeinen und medicinischen Chemie (erste Auflage 1793—1805). Dieser starb 1838.

tigkeit allerdings der Meyer'schen Theorie zur großen Bestätigung gedient hätte, daß man nämlich vermittelst der Hitze der Sonnenstrahlen Kalk nicht kaustisch brennen könne; daß hierin Meyer Recht habe, glaubte Wiegleb, auf verschiedene, nicht von ihm selbst angestellte, aber ihm doch zuverlässig erscheinende Versuche sich berufend. Er vergaß hier, daß diese Frage längst schon erledigt war, insofern als eine bekannte Thatsache dastand, daß die Metalle durch Calcination im Focus eines Brennspiegels allerdings an Gewicht zunehmen, und daß also die Feuermaterie, welche dieses hier bewirken sollte, mit der identisch sein muß, die durch Verbrennung irdischer Stoffe entstehen, und auch mit der, welche durch Vereinigung mit Kalk diesen ätzend machen sollte. Das Letztere zeigte aber noch besonders der Wiener Apotheker Johann Jacob Well in seiner »Rechtfertigung der Black'schen Lehre von der fixen Luft, gegen die von Hrn. Wiegleb dagegen gemachten Einwürfe« (1771), der das **Experimentum crucis** anstellte, und Kalk vermittelst eines Brennspiegels kaustisch brannte, ihn auch so zubereitet mit ganz denselben Eigenschaften begabt fand, welche auf gewöhnliche Weise gebrannter Kalk hat. Das Letztere bestätigte auch Bucholz in seinen »chemischen Versuchen über das Meyer'sche **acidum pingue**« (1771). Allein noch gaben die Anhänger dieser Lehre die Sache nicht verloren; die Erhitzung des gebrannten Kalkes mit Wasser glaubten sie durchaus nicht anders als aus dem Freiwerden von Feuermaterie, welche der Kalk bei dem Brennen eingesogen habe, erklären zu können. Der Greifswalder Professor der Chemie, Christian Ehrenfried Weigel, hielt es namentlich in seinen **Observationibus chemicis et mineralogicis** (1771), fest, daß diese Erscheinung das Eingehen von Feuermaterie in eine chemische Verbindung bestimmt erweise, ohne daß er jedoch für dieselbe Meyer's Ideen über das **acidum pingue** in ihrem ganzen Umfange anerkannte. Well veröffentlichte deßhalb abermals eine »Forschung in die Ursache der Erhitzung des ungelöschten Kalkes, nebst einigen freimüthigen Gedanken über die dessen Erhitzung bewirken sollende Feuermaterie« (1772) und suchte darin das Phänomen ohne Zuhülfeziehung eines solchen hypothetischen Stoffes zu erklären, ohne indeß mit seiner Ansicht besondern Anklang zu finden. Weigel replicirte; besonders aber glaubte Wiegleb die Existenz der Feuermaterie nicht leugnen zu können, und gab 1775 in den Anmerkungen, die er zu seiner Ausgabe von Vogel's Lehrsätzen der Chemie machte, eine Erklärung, welche die Ansichten Black's und die der Anhänger

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

Ansichten über die Kausticität der Alkalien und des Kalkes.

Kampf zwischen Black's und Meyer's Theorien.

einer Feuermaterie versöhnen sollte. Diese Erklärung ging sehr einfach darauf hinaus, daß der Kalk bei dem Brennen fixe Luft verlieren, dagegen Feuermaterie aufnehmen solle; von dem erstern Umstand rühre her, daß er sich nach dem Brennen mit Säuren ohne Aufbrausen vereinige, von dem letztern, daß er sich in Berührung mit Wasser erhitze. Weniger Ansehen gewann eine Ansicht, welche de Smeth zu Utrecht in seiner Dissertatio de aëre fixo (1772) aufstellte. Auch er erklärte sich gegen Black's Theorie, ob er gleich constatirte, daß der Aetzkalk bei seinem Mildwerden an der Luft schwerer wird, was er indeß als größtentheils auf einer Anziehung von Wasser beruhend ansah. Seine Beweise gegen Black beruhten vorzüglich auf Verwechselungen zwischen Aufbrausen und Sieden, und zwischen der fixen Luft und der gemeinen; wir brauchen auf diese Irrthümer hier nicht näher einzugehen.

Obgleich bedeutende Autoritäten, wie z. B. Scheele 1781, sich ohne Rückhalt für die Black'sche Theorie aussprachen, gewann doch die von Wiegleb vertretene Ansicht in Deutschland mehrere Anhänger, da sie für Diejenigen, welche sich bisher für die Existenz eines acidum pingue ausgesprochen hatten, einen Uebergang zur Anerkennung der Black'schen Lehre in sich schloß, ohne daß die früher gehegte Meinung damit gänzlich widerrufen wurde. Girtanner in Göttingen publicirte namentlich 1781 Versuche, durch welche er die Existenz der Feuermaterie in dem gebrannten Kalk direct nachzuweisen glaubte. In diesen (ungenauen) Beobachtungen ermittelte er zuerst, wie viel Kalkerde und wie viel Luftsäure in dem rohen Kalk enthalten ist, indem er die letztere mit Säuren austrieb; dann machte er den Kalk durch Brennen ätzend, und fand, daß der Glührückstand mehr wog, als das Gewicht der in dem angewandten Kalk enthaltenen reinen Kalkerde seiner Meinung nach betragen sollte; der Ueberschuß konnte, wie er meinte, nur Feuermaterie sein. Ebenso sprach sich Scopoli*), der die Ansichten der meisten italienischen Chemiker der damaligen Zeit repräsentirte, in seiner

*) Johann Anton von Scopoli war 1721 zu Fleinsthal in Tyrol geboren; er bekleidete längere Zeit die Stelle eines Münz- und Bergdirectors zu Schemnitz, und von 1777 die eines Professors der Chemie zu Pavia, wo er 1788 starb. Eine Reihe naturhistorischer Aufsätze publicirte er in seinen Annis Historico-Naturalibus (1769—1772) und in seinen Dissertationibus ad scientiam naturalem pertinentibus (1772); seine Fundamenta chemiae praelectionibus publicis accommodata erschienen 1777, seine Uebersetzung des Macquer'schen Wörterbuches 1783.

Ueberſetzung des Macquer'ſchen Wörterbuches 1783 dahin aus, daß eine Feuermaterie in dem ungelöſchten Kalk nothwendig anzunehmen ſei. Und doch hatte Macquer in der zweiten Auflage ſeines Werkes (1778) die Aetzbarkeit des gebrannten Kalkes und ſeine Erhitzung mit Waſſer ſehr richtig dahin erklärt, daß der Kalk wie die anderen ätzenden Alkalien nur wegen ihrer großen Neigung, Verbindungen einzugehen, dieſe Erſcheinung zeigen, nur aus dieſer Urſache den Zuſammenhang organiſcher Körper aufheben und ſich als kauſtiſch ausweiſen.

Anſichten über die Kauſticität der Alkalien und des Kalkes. Kampf zwiſchen Black's und Meyer's Theorien.

Die Frage, ob die Kauſticität neben dem Freiſein von fixer Luft auf einem Gehalt an einer beſondern Feuermaterie beruhe, wurde unter den Chemikern erſt dann allgemein entſchieden, als Lavoiſier's Verbrennungstheorie, und mit ihr Alles, was dieſer Gelehrte ausgeſprochen und vertheidigt hatte, ohne weiteren Widerſpruch angenommen wurde. In ſeinen Opuscules phyſiques et chymiques hatte Lavoiſier 1774 auch die Kauſticität und ihren Gegenſatz zu dem Gehalt der Alkalien an fixer Luft behandelt, und hier geradezu Black's Anſichten entwickelt. Er trat ihnen nicht bei, ſondern er ſprach ſie als der Beachtung neu zu empfehlende aus. Lavoiſier giebt hier einen Bericht über die verſchiedenen Anſichten hinſichtlich der Kauſticität; ſeine Angaben über Black's Theorie ſind ſehr trocken, kurz und unbefriedigend; um ſo vollſtändiger werden die Anſichten über das acidum pingue und die Einwürfe gegen Black's Lehre hervorgehoben, und ihnen mehr als verdiente Anerkennung gezollt, ſo daß die Sache wirklich in dieſer Darſtellung ausſieht, als ob der Standpunkt der Wiſſenſchaft der Art ſei, daß ihm die Hypotheſe einer Feuermaterie als Urſache der Kauſticität bisher am beſten entſprochen habe, als ob Black's Lehre eine individuelle Anſicht geweſen ſei, die nicht überzeugt habe. Nachdem ſo der Einfluß Black's nach Kräften durch die Hervorhebung der gegen ihn gemachten Einwürfe neutraliſirt, und die Sache noch gar nicht entſchieden ſcheint, entſcheidet ſie Lavoiſier, und zwar genau wie Black.

Erledigung des Streits über die Kauſticität.

Von der Zeit an, wo die antiphlogiſtiſche Theorie die herrſchende wurde, blieb nun auch Black's Theorie des Unterſchieds zwiſchen kauſtiſchen und nichtkauſtiſchen Alkalien, die allgemein angenommene, und eine beſondere Feuermaterie ward zur Erklärung der Kauſticität nicht mehr nöthig befunden. Ein beſonderer Grundſtoff des Aetzendſeins wird von den Chemikern nicht mehr angenommen. Doch iſt der Glaube an ihn noch nicht ganz verſchwunden; die Homöopathen benutzen ſogar ſeine Heilkraft, wie denn

Ansichten über die Kaustricität der Alkalien und des Kalkes.

Hahnemann (noch 1830) eine weitläufige Darstellung seiner Bereitung und arzneilichen Wirkungen gab. Die Ansicht, welche dieser sich über die Kausticität machte, war die vermittelnde, vor ihm zuletzt von Girtanner (Seite 40) vertheidigte; wie man schon zu Meyer's Zeit in dem Destillat von Aetzkali mit Schwefelsäure etwas Acidum pingue-artiges zu haben glaubte, so lehrte auch Hahnemann, das Causticum durch Destillation von frisch gelöschtem Kalk mit doppelt schwefelsaurem Kali und Wasser in concentrirter Lösung zu erhalten.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Ungefähr gleichzeitig mit diesem Gegenstande wurde ein anderer Streitpunkt erledigt, welcher lange Zeit hindurch die Chemiker beschäftigt hatte. Es war dies die Frage nach der Entstehung der Laugensalze; ob nämlich das aus Holzasche zu gewinnende Alkali in dem Holze schon fertig gebildet sei, oder ob es erst bei der Verbrennung gebildet werde. Um den Gang kennen zu lernen, wie sich die richtige Einsicht in Betreff dieses Punktes ausbildete, müssen wir wieder weiter zurückgehen.

Ueber die Entstehung des Laugensalzes haben sich die Alten nur wenig geäußert. Plinius, wo er von dem Laugensalze handelt, welches aus den Natronseen in Macedonien gewonnen wurde, spricht sich dahin aus, daß es der Einwirkung der Sonne seine Entstehung verdanke, da es nur in den Hundstagen, zur Zeit der größten Hitze, oben auf dem Wasser aufschwimme. Die arabischen Chemiker haben sich auf keine Betrachtung über den Ursprung des Alkali's eingelassen. Unter den Alchemisten äußert sich

Basilius Valentinus.

Basilius Valentinus in einer Weise, die vermuthen lassen kann, daß er das Alkali als in dem Holz und Weinstein vor der Verbrennung schon existirend angenommen habe; indeß ist sein Ausspruch nicht bestimmt; er sagt nur: im Rebenholz, im Weinstein steckt das Salz, und spricht also nicht aus, daß es erst durch die Verbrennnng erzeugt werde. Auf diesen Grund hin hat man ihn zu Denen gezählt, welche die Präexistenz des Alkali's in den Pflanzen behaupten. In derselben Weise äußern sich die Chemiker aus dem Zeitalter der medicinischen Chemie; Paracelsus in seinem Tractat de sale communi, Quercetanus in seiner Pharmacopoea dogmatica (1615), Beguin in seinem Tirocinium chemicum (1608), Libavius in seiner Alchymia (1595), Le Févre in seinem

Hiärne.

Traité de la chymie (1660), und viele Andere. Urban Hiärne spricht sich in seinen Actis et tentaminibus chymicis (1706) bestimmt dahin aus,

daß zwar das flüchtige Laugensalz, welches man bei der trocknen Destillation von Gewächsen manchmal erhalte, als erst unter dem Einfluß der Hitze gebildet anzusehen sei, daß aber das fixe Alkali, welches sich aus der Asche der Pflanzen ziehen lasse, in den letzteren schon vor der Verbrennung enthalten gewesen sei. Das Letztere behauptete auch Bourdelin*) in den Memoiren der Pariser Akademie für 1727 in einer Abhandlung sur la formation des sels lixiviels und für 1730 in einer andern sur le sel lixiviel de gayac, und suchte besonders für diese Holzart die Präexistenz des Alkali's schon vor der Verbrennung zu beweisen. Seine Ansicht war, das Alkali sei in dem Holz an eine Säure gebunden enthalten, durch die Verbrennung werde die Säure zerstört und das Alkali nur frei gemacht, nicht geschaffen. Er bereits suchte das Alkali aus dem unverbrannten Holze durch Auflösungsmittel auszuziehen, und ohne Anwendung von Feuer darzustellen.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Bourdelin.

Aber sehr viele Anhänger hatte auch lange die entgegengesetzte Ansicht, daß das Alkali keineswegs schon gebildet in der Pflanze existire, sondern daß es vielmehr erst durch die Verbrennung erzeugt werde. Dies behaupteten schon van Helmont und Boyle, und zwar sagt Letzterer (dessen Zweck es ist, nachzuweisen, daß das Principium salinum, welches man aus den verbrennlichen Körpern erhalte, nicht als ein Element zu betrachten sei, sondern eher als erst gebildet, als zusammengesetzt angesehen werden müsse) ausdrücklich, daß jedes Alkali, gerade als solches, nur dem Feuer seine Entstehung verdanke. Im Chemista scepticus (1661) erklärt er sich folgendermaßen: Dubitari potest, utrum fixum illud et alcalizatum sal, quod tam unanimi consensu salinum incineratorum corporum principium habetur, non sit, qua alcalizatum, ignis productio? Quamvis enim sapor tartari, exempli gratia, arguere videatur, ipsum, prius quam uratur, salem continere, ille tamen sal, cum valde sit acidus, sapore plane discrepat a calcinati tartari sale lixiviato. — Sal alcalizatum, quantum ego quidem memini, ulla alia via, praeter incinerationem, nequit produci. Den ersten ausführlichen Beweis für diese

Boyle.

---

*) Louis Claude Bourdelin war 1696 in Paris geboren; 1725 trat er in die Akademie ein. Bald darauf wurde er zum Professor der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt, in welcher Eigenschaft er durch Macquer 1770 ersetzt wurde. Er starb 1777. Seine chemischen Schriften beschränken sich auf wenige, in den Memoiren der Pariser Akademie abgedruckte, Abhandlungen.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Cox.

Ansicht suchte der Engländer Daniel Cox zu führen, von welchem ein Discourse denying the praeexistence of alcalizate or fixed salt in any subject, before it ware exposed to the action of the fire in die Philosophical Transactions für 1674 aufgenommen ist. Von dem flüchtigen Laugensalz, welches aus Kräutern, die in Fäulniß übergegangen sind, erhalten werden könne, urtheilt dieser, daß es schon vor der Austreibung durch Feuer in ihnen enthalten gewesen sei; von dem fixen aber meint er, daß es erst durch die Verbrennung entstehe. Er stützt sich dabei auf folgende Gründe: Wäre das fixe Alkali schon in den Pflanzen in solcher Menge, wie es sich nach dem Verbrennen zeige, enthalten, so müßte man seine Gegenwart durch chemische Versuche entdecken können, was nicht der Fall sei; enthielten die Pflanzen fixes Alkali, so müßten die Thiere, welche sie verzehren, auch fixes Alkali enthalten, man finde aber in ihnen davon keine Spur, sondern nur flüchtiges; verbrenne man Pflanzen, die noch grün seien, so erhalte man kein Alkali, sondern nur Mittelsalze; lasse man Pflanzen ganz verfaulen, so erhalte man nicht die geringste Menge von fixem Alkali; wäre endlich dieses schon in allen Pflanzen enthalten, so müsse es je nach der verschiedenen Natur der Pflanzen verschieden sein, es sei aber immer dasselbe fixe Alkali, welches man durch die Verbrennung erhalte, und derselbe Proceß, die Verbrennung, sei also als die Ursache seiner Entstehung zu betrachten. — Derselben Ansicht ergeben, sagt N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675): Je dis, qu'il n'y a point de sel Alkali fixe dans la plante, mais que par la calcination, le feu a fixé une portion du sel acide essentiel avec des terrestreitez, qui ont rompu le plus subtil de ses pointes, et l'ont rendu poreux et en forme de chaux; c'est à cause de ces pores que cette espèce de sel se liquefie si facilement quand on l'expose à l'air; ce sont aussi ces terrestreitez, qui le rendent Alkali. Auch Tachenius, Becher und Kunkel sahen jedes fixe Alkali als erst durch Verbrennung hervorgebracht an. Die hauptsächlichste Stütze indeß erhielt diese Ansicht an Stahl. Der Letztere gründete seinen Beweis vorzüglich auf die angebliche Beobachtung, daß das Extract einer gewissen Menge Holz mehr Alkali nach dem Eindampfen und Verbrennen gebe, als eine gleiche Menge Holz unmittelbar eingeäschert. Stahl erklärte dies in der Art, daß in dem Holze die entfernteren Bestandtheile des Laugensalzes, aus welchen es durch das Feuer zusammengesetzt werde, zu weit von einander lägen, und bei

Lemery.

Stahl.

dem Abbrennen einzeln durch das Feuer verjagt würden, ehe sie sich zu Alkali verbinden könnten; im Extract hingegen lägen diese Theile einander ganz nahe, und würden somit alle vom Feuer zu Alkali vereinigt. Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Stahl.

Stahl beruft sich noch auf folgenden Versuch: Man nehme irgend eine Pflanze unter denjenigen, welche sich durch große Ergiebigkeit an feuerfestem Laugensalz auszeichnen. Man trockne sie und ziehe sie mit Weingeist aus, so lange dieser etwas aufnimmt. Das so extrahirte Holz behandle man mit kochendem Wasser; dieses werde bei dem Abdampfen eine Art von Salpeter hinterlassen. Allein durch Erhitzen des Rückstandes aus diesem Wasser erhalte man kein wahres Laugensalz, denn der Weingeist habe das harzartige Brennbare, welches zu dem Salpeter hinzukommen müsse, um Alkali mit ihm zu bilden, entfernt; durch die abwechselnde Behandlung mit Weingeist und mit Wasser habe man die Bestandtheile von einander getrennt, durch deren Vereinigung sonst bei dem Verbrennen das Alkali hervorgebracht werde.

In eben der Weise äußert sich St. F. Geoffroy in einer Abhandlung über die Umwandlung saurer Salze in alkalische, welche die Memoiren der Pariser Akademie für 1717 enthalten, und beweist seine Ansicht vorzüglich an einer Betrachtung, wie sich aus Salpeter fixes Alkali durch Brennen bilde. Im Salpeter, meint Geoffroy, sei die Hälfte Wasser, ein Viertel Alkali oder alkalische Erde, und das letzte Viertel Säure. Durch Destillation könne man aus Einem Pfund Salpeter zwölf bis vierzehn Unzen saures Wasser ziehen; der Rückstand in der Retorte sei eine Erde, aus welcher sich kein alkalisches Salz ausziehen lasse. In jenem sauren Wasser betrage die eigentliche Säure, durch Concentriren an Alkali und Austrocknen bestimmt, nur vier Unzen. Daß im Salpeter die Hälfte Wasser sei, lasse sich leicht erweisen; lasse man gereinigten Salpeter so lange schmelzen, bis er keine Blasen mehr werfe, so verliere er die Hälfte seines Gewichts; löse man die Masse in Wasser auf, so erhalte man wieder die ursprüngliche Menge Salpeter. Seien nun in Einem Pfunde (sechzehn Unzen) die Hälfte Wasser und vier Unzen Säure, so können nur vier Unzen alkalische Erde darin sein. Allein Ein Pfund Salpeter gebe doch durch Verpuffung mit Kohlen zehn bis zwölf Unzen fixes Alkali; diese müssen, nach Geoffroy, sich nothwendig erst bilden, und zwar aus der Säure und der Erde des Salpeters und aus dem Brennbaren der Kohle, welche durch die Feuermaterie vereinigt werden. St. F. Geoffroy.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Diese Deductionen, obwohl auf Versuche gegründet, in denen Alles falsch ist, fanden damals Beifall; über die Entstehung des feuerfesten Laugensalzes sprach sich ganz in demselben Sinn auch Neumann in einer Abhandlung über die alkalischen Salze aus, welche in die Philosophical Transactions für 1726 aufgenommen ist, und von jener Zeit an glaubte man fast allgemein, alles Alkalische in der Natur sei ein secundäres Product, das flüchtige Laugensalz werde durch Fäulniß, das feuerfeste durch Verbrennung aus Säure, Phlogiston und elementarer Erde zusammengesetzt. Wie diese Zusammensetzung vor sich gehe, darüber waren die Begriffe etwas unklar; Stahl's Meinung faßt Demachy (1757) nach Juncker's Vorgang in der Uebersetzung von des Letztern Conspectus chemiae folgendermaßen zusammen: Tous les végétaux qui fournissent de l'acali fixe, contiennent un sel essentiel nitreux, beaucoup d'eau et de matière grasse. Une grande partie de cette eau et de cette matière grasse se dissipe pendant l'inflammation; la partie acide est aussi décomposée, mais s'attache à la base terrestre, et elle s'y combine avec la portion sulfureuse la plus fixe; ce qui forme du total une matière fixe, dissoluble dans l'eau, capable de dissoudre les graisses, et de se fondre au feu. — Die Hauptsache war aber, darzuthun, daß in den lebenden Pflanzen kein Alkali vorhanden sei. Die Ansicht jener Zeit über diesen Gegenstand repräsentirt Boerhave so gut, daß wir etwas weitläufiger berichten wollen, wie er in seinen Elementis chemiae (1732) zu beweisen sucht, daß alles fixe Laugensalz nicht von Anbeginn der Erde bestanden habe, sondern daß, was davon vorhanden ist, erst durch Verbrennung von Pflanzen gebildet worden sei. Nachdem er die Kennzeichen des feuerfesten Laugensalzes angegeben hat, sagt er weiter: Quousque rerum naturam novi exploratam hactenus, nunquam inventus fuit ullus sal naturalis, cui datae modo notae conveniunt. Omnes autem illi, de vegetabili materia, sola ignis actione producti fuerunt. Verum a nato orbe, atque in illo combustione facta vegetantium, semper orti fuerunt hi sales, quando arsere vegetabilia in cineres collapsa. Hinc ab omni tempore, assiduo, ubique, immensa copia fuit genita hujus salis, qui semper tandem in ipsam terram relapsus, una cum sparsis cineribus. Werde eine Pflanze anders, als durch Verbrennung, zerstört, so zeige sich kein Laugensalz. Perpendere omnino debemus, quod omnia vegetabilia, cum omnibus suis partibus, quae a prima mundi origine in

Neumann.

Demachy.

Boerhave.

praesentem usque horam excreverunt, si absque igne comburente, per tempus cariosa iterum evanuerunt, nunquam vel unum granum alkalini fixi dederunt. Das Alkali gehöre alſo der Pflanze gar nicht als conſtituirender Beſtandtheil an, weder ihrem Safte noch ihren feſten Theilen. Universale et per omnia saecula confirmatum experimentum docet, nihil unquam alkalini fixi a natura dari plantis constituendis; sive humores illarum sive firmas potius partes discutere placet. Iterumque pronunciamus, conflari ignis urentis actione, non operatione naturali vegetabili, alcalina fixaque salia. Boerhave ſtellt nun noch einmal ſeinen Zuhörern vor, daß gefaulte Hölzer gar kein Alkali geben, und beweist die Entſtehung des Alkali's bei der Verbrennung beſonders noch durch die Vergleichung mit dem Glas, welches einige Pflanzen bei dem Verbrennen geben; ſo wenig als dieſes Glas, ſo wenig ſei auch das Alkali Beſtandtheil der unverſehrten Pflanzen. Vos igitur, Auditores, qui experimento hoc omnia ordine perpendistis, confirmabitis, sales alcalinos, fixos, vegetabiles, hucusque solos notos, corpora habenda esse per solam nata combustionem virtute ignis. Quin etiam credetis, aeque hosce sales esse sobolem unius ignis, ac vitrum, quod de cineribus maxime lixiviosis summa ignis liquefacientis potestate conficitur. Utque mortalium nemo cogitat, vitrum ita natum de vegetante, summa ignis vi eliquato, sic pariter de hoc alcali omnino fatendum.

Ansichten über die Entſtehung der Alkalien. Boerhave.

Eine ſolche Argumentation mußte in der damaligen Zeit überzeugend ſein. Dazu kam, daß die Vertheidiger der Anſicht, das Alkali präexiſtire in den Pflanzen ſchon vor der Verbrennung, den Beweis nicht durch Experimente gehörig zu unterſtützen wußten. Der Erſte, welcher gültige experimentelle Beweiſe für die Präexiſtenz der Alkalien in den Pflanzen gab, war Marggraf, welcher eine Abhandlung über dieſen Gegenſtand in den Schriften der Berliner Akademie für 1764 publicirte. Der Gang ſeiner Arbeit war der, daß er zu zeigen ſuchte, in einem natürlichen Pflanzenſaft, oder in einem Theil eines ſolchen, wie in Weinſtein und Sauerkleeſalz, laſſe ſich fixes Alkali nachweiſen, ohne daß eine Verbrennung des Saftes oder ſeiner feſten Theile vorausgegangen ſei. Er führte an, daß Weinſtein in kochendem Waſſer aufgelöst und mit Kreide geſättigt eine Lauge gebe, welche auf Zuſatz von Salpeterſäure ſchöne Salpeterkryſtalle liefere; in den letzteren ſei aber bekanntlich fixes Alkali enthalten; alſo müſſe dieß auch

Marggraf.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Marggraf.

schon in dem unverbrannten Weinstein enthalten sein. Ebenso erhielt er Salpeter durch directes Auflösen des Weinsteins in Salpetersäure, und vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) durch Behandeln von Weinstein mit Schwefelsäure. Er bemerkte, daß sich für viele aus frischen Pflanzen gezogene Säfte auf diese Weise die Präexistenz von fixem Laugensalz nachweisen lasse.

Rouelle.

Dieselben Erfahrungen wollte G. F. Rouelle schon früher gemacht und dieselbe Schlußfolgerung daraus gezogen haben. Er veröffentlichte 1771 eine Abhandlung über den Gehalt mehrerer Pflanzen an mineralischem Alkali (Natron), und bewies die Präexistenz des letztern in den ersteren, indem er diese, ohne sie zuvor zu verbrennen, mit einer verdünnten Mineralsäure behandelte; durch Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit erhielt er dann ein Mittelsalz, dessen Alkali in der Pflanze enthalten gewesen sein mußte. Er versicherte bei dieser Gelegenheit, daß er die Präexistenz des gewöhnlichen fixen Alkali's (des Kali's) in den Gewächsen schon 1748 auf diese Art erkannt, und seine damaligen Arbeiten zwar nicht veröffentlicht, aber doch mehreren Freunden privatim mitgetheilt habe.

Viele Chemiker wurden durch alle diese Versuche nicht überzeugt. Die hauptsächlichsten Anhänger der Ansicht von der Bildung der fixen Alkalien durch das Feuer waren zu jener Zeit, als man kräftige experimentelle Beweise dagegen beizubringen anfing, Spielmann*) und Baumé; der Letztere erklärte sich in seinem Manuel de chymie (1766) eifrig für jene Ansicht, Spielmann in seinen Institutionibus chemicis (gleichfalls 1766), und in einer spätern Dissertation: Analecta de Tartaro (1780); ebenso vermochte er einen seiner Schüler, Rosenstiel, die Sache nochmals zu bearbeiten, und für seine Meinung neue Beweise zusammenzustellen, was

Spielmann.

*) Jacob Reinbold Spielmann, einer der letzten bedeutenderen Anhänger der Becher-Stahl'schen Schule, wurde 1722 zu Straßburg geboren. Er widmete sich zunächst der Pharmacie, und bildete sich besonders 1742 in Berlin für Chemie unter Pott und Marggraf aus; zugleich beschäftigte er sich mit dem Studium der Medicin, in welcher Wissenschaft er 1748 zu Straßburg promovirte und seit 1749 an der dortigen Universität als Professor thätig war. Er starb 1783. Sehr geschätzt waren zur Zeit ihrer Veröffentlichung seine Institutiones Chemiae (1763, 2te Auflage 1766), welche in mehreren Uebersetzungen auch weiter verbreitet wurden; außerdem hat er noch viele einzelne Theile der Chemie in Programmen und Dissertationen behandelt.

in einer Dissertatio de genesi et ortu salis alcali fixi vegetabilis (1776) versucht wurde. Die Gründe, welche man damals vorbrachte, werde ich, um Wiederholungen zu vermeiden, gleich unten bei Betrachtung der Ansicht Macquer's anführen, der Alles zu Gunsten der Lehre, daß Alkali bei der Verbrennung erzeugt werde, am sorgfältigsten gesammelt hat. Gegen diese Lehre traten indeß jetzt gewichtige Gegner auf; Bergman erklärte sich in seinen Anmerkungen zu Scheffer's chemischen Vorlesungen (1775) dagegen, vorzüglich aber Wiegleb*), welcher die von Marggraf angestellten Versuche wiederholte, und in derselben Richtung weiter fortsetzte (in seinen chemischen Versuchen über die alkalischen Salze, 1774). Wiegleb suchte nicht allein zu zeigen, daß Alkali schon in den nicht verbrannten Pflanzen präexistire, sondern auch, daß in diesen alles Alkali fertig gebildet enthalten sei, welches man durch Verbrennen aus ihnen erhalten kann. Und dies zu zeigen, war nothwendig, da eine Art vermittelnder Theorie damals vertheidigt wurde, welche zwar zugab, daß auch in den unverbrannten Pflanzen Alkali vorhanden sei, zugleich aber auch behauptete, daß man durch die Verbrennung ansehnlich mehr desselben erhalte, als ursprünglich dagewesen sei. Diese Theorie gab also die Präexistenz und die Schaffung durch das Feuer zu. Derartige vermittelnde Ansichten waren schon länger ausgesprochen worden; Henkel hatte sich bereits 1722 in seiner Flora saturnizans dafür erklärt, und viele, aber minder bedeutende, Chemiker waren ihm darin gefolgt, bis Macquer als der letzte und bedeutendste Vertheidiger dieser Lehre auftrat. Widersprochen wurde ihr gegen 1780 von beiden sich entgegengesetzten Parteien, die man so zu vermitteln suchte; Spielmann behauptete, in dem Weinstein sei vor der Verbrennung gar kein Alkali, und Wiegleb, in ihm sei da schon alles Alkali enthalten, was man durch Verbrennung aus ihm gewinnen könne. — Macquer in

Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Wiegleb.

---

* Johann Christian Wiegleb, geboren 1732 zu Langensalza, starb als Oberkämmerer und Apotheker daselbst 1800. Die deutsche Pharmacie und die wissenschaftliche Chemie verdanken ihm viel; seine vorzüglichsten Schriften sind: »Handbuch der allgemeinen Chemie« (1ste Auflage 1781 — 1786, 3te Auflage 1796); »Deutsches Apothekerbuch« (gemeinschaftlich mit Schlegel, 1793); »Chemische Versuche über die alkalischen Salze« (1774); »Revision der Grundlehren von der chemischen Verwandtschaft der Körper« (1777); »Geschichte des Wachsthums und der Erfindungen in der Chemie in der neuern Zeit« (1790 — 1791); »Historisch-kritische Untersuchung der Alchemie« (1777). Auch als Uebersetzer war er sehr thätig.

Ansichten über die Entstehung der Alkalien. Macquer.

seinem Dictionnaire de chymie (1778) leugnete nicht die Präexistenz von Alkali in den Pflanzen, doch meinte er, wegen der veränderlichen Menge des Laugensalzes, die sich in den unversehrten Vegetabilien nachweisen lasse, sei es wohl nicht als ein wesentlicher Bestandtheil derselben zu betrachten. Daß aber der größte Theil des Laugensalzes erst durch die Verbrennung zusammengesetzt und so hervorgebracht werde, beruhe auf vielen Beweisen, die ihm unwidersprechlich zu sein schienen. Denn wenn man die Pflanzen anders als durch Verbrennung zerlege, z. B. durch Ausziehen mit Wasser und Abdampfen, so erhalte man kein Alkali, sondern eine Säure (den Weinstein und das Sauerkleesalz z. B.; diese sauren Salze betrachteten damals viele Chemiker noch als Säuren). Wenn man dem Holz diese Säure durch Destillation oder durch Auslaugen entziehe, so gebe es dann bei der Verbrennung weit weniger Alkali, als ohne diese vorgängige Operation. Diese Säure sei also als der eine Grundstoff zu betrachten, aus welchem sich das Alkali bei der Verbrennung bilde; das sehe man auch daran, daß der Weinstein, der fast ganz Säure sei, sich in dem Feuer fast ganz in Laugensalz verwandle. Solche Pflanzen aber, welche wenig oder gar keine Säure enthalten, geben bei der Verbrennung auch nur wenig oder gar kein Alkali. Und zerstöre man die Säure dadurch, daß man das Holz in Fäulniß übergehen lasse, so erhalte man aus dem gefaulten und seiner Säure beraubten Holze fast gar kein Laugensalz.

Erledigung der Frage.

Mit Macquer's Auftreten bricht der Streit über die Entstehung der Alkalien fast plötzlich ab; die früheren Untersuchungen hatten die meisten Chemiker in den Stand gesetzt, die Gründe, die er hier zum letzten Mal als Beweise für die Erzeugung der Alkalien beibrachte, zu würdigen. Kein einzelner Chemiker trat gegen Macquer ausschließlich auf, aber in vielen Schriften aus den ersten Jahren nach 1780 findet man Macquer's Beweise richtig widerlegt; man findet darin hervorgehoben, daß bei der Fäulniß unter gewöhnlichen Umständen das Holz durch die Nässe ausgelaugt, und deßhalb an Laugensalz ärmer wird; man findet ebenso richtig die Beweise Anderer widerlegt, die einen Einfluß der Verbrennung auf die Bildung der Alkalien dadurch angezeigt finden wollten, daß, wie schon Libavius und Tachenius gefunden hatten, bei starkem Feuer weniger, bei gelinderem mehr Alkali aus demselben Holz erhalten werde, was richtig dahin erläutert wurde, daß diese Versuche, wenn sie genau wären, gegen die Ansicht sprechen würden, zu deren Gunsten sie angeführt wurden, daß sie aber sich einfach so erklären lassen,

die (irdenen, Tiegel, worin die Verbrennung vorgenommen wurde, nehmen bei starkem Feuer mehr von dem Laugensalz auf, und bei gelindem weniger. In dieser Art fand Alles, was man für die künstliche Hervorbringung der Laugensalze angeführt hatte, bald und allgemein Widerlegung. Ansichten über die Entstehung der Alkalien.

Diese irrige Ansicht hätte sich vielleicht länger erhalten, wenn Stahl's Autorität längere Zeit unbestritten geblieben wäre; er hatte dieser Ansicht die größte Stütze gegeben, und die letzten Vertheidiger derselben sind alle Anhänger des Stahl'schen Systems. Mit dem Umsturz des letzteren, mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie betrachtete man jenen Gegenstand vorurtheilsfreier, und seit dieser Zeit ist über die Präexistenz der Laugensalze in den Pflanzen, über die Unrichtigkeit der Ansicht, daß sie nur unter dem Einfluß des Feuers geschaffen werden, kein Zweifel mehr unter den Chemikern. So einleuchtend scheint dies jetzt zu sein, daß man kaum begreift, wie früher daran gezweifelt werden konnte; auch hier sehen wir wieder, — wie in so vielen Beispielen, welche uns die Geschichte der Naturwissenschaften vorführt, — mit welchem Aufwand von Kräften, mit welchen Kämpfen zwischen entgegengesetzten Ansichten man erst zu Resultaten gekommen ist, deren Inhalt man jetzt als sich ganz von selbst verstehend anzusehen gewohnt ist.

Wir wollen, ehe wir die letzte wichtige theoretische Frage über die Alkalien, die hinsichtlich ihrer Constitution, näher in Betracht ziehen, zuvor noch Einiges über die Eintheilung der Körper anführen, welche man nach der Erkenntniß der oben als Merkmale alkalischer Substanzen angeführten Eigenschaften zu diesen rechnete.

Wie schon oben angegeben wurde, gab das feuerfeste Laugensalz den Anhaltspunkt ab, um andere, ihm in gewisser Beziehung analoge, Substanzen mit ihm in eine Klasse zusammenstellen zu lassen. Von dem Alcali fixum findet man das Ammoniak als Alcali volatile zuerst bei den Jatrochemikern, namentlich bei van Helmont, im Anfang des 17. Jahrhunderts unterschieden. Eine weitere Unterscheidung des feuerfesten Alkali's in sog. vegetabilisches und mineralisches (Kali und Natron) machte man erst 1736. Eintheilung der Alkalien.

Diese Eintheilung der wirklichen Alkalien erweiterte sich bald in der Eintheilung der alkalischen Substanzen überhaupt, als man nämlich die Erden genauer untersuchte und für Körper erkannte, welche mit den Alkalien in eine Kategorie gehören. Zur Vervollständigung dessen, was hier über die Eintheilung der Alkalien angeführt wurde, müssen wir also noch

Einiges in Betreff der früheren Betrachtungen und Eintheilungen der Erden hinzufügen.

Erkenntniß der Erden als alkalischer Substanzen. Definition derselben.

Als gemeinsame Kennzeichen der Erden dienten im Anfang der Entwicklung chemischer Kenntnisse vorzüglich die Feuerbeständigkeit und die Unlöslichkeit im Wasser; auf letzteres Kennzeichen war man hauptsächlich durch den Umstand verleitet gekommen, daß man für Erden, wie die Kalkerde z. B., welche keineswegs unlöslich sind, als den reinen Zustand den kohlensauren ansah. Feuerbeständigkeit und Unlöslichkeit in Wasser sind die distinguirenden Eigenschaften der Körper, welche schon die Alchemisten unter dem Collectivnamen Erde bezeichnen, und bleiben fortwährend die charakteristischen Merkmale für die Erden, denen die verschiedenen Chemiker noch verschiedene andere, mehr untergeordnete, hinzufügen. Den Begriff der Erde bestimmte Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) sehr vollständig, indem er ihn gab: Terra est corpus fossile, simplex, durum, friabile, in igne fixum, in igne non fluens, in aqua, alcohole, oleo, aëre dissolvi non potens. Die Feuerfestigkeit wurde stets als ein wesentliches Kennzeichen der Erden anerkannt, und es erregte deßhalb vieles Aufsehen, als Marggraf 1768 eine wahre aber flüchtige Erde durch Destillation des Flußspaths mit Schwefelsäure erhalten haben wollte; der Irrthum, der hier zu Grunde lag, wurde bald aufgeklärt. In Beziehung auf die Schwerlöslichkeit bestimmte noch Bergman, daß ein Körper, welcher zu den Erden gerechnet werden solle, mindestens noch in dem Tausendfachen seines Gewichts an siedendem Wasser unlöslich sein müsse.

Ich habe hier nur über die Erdarten als wirklich darstellbare Substanzen in ihrem Zusammenhang mit den Alkalien zu handeln, nicht über die Ansichten, die man mit dem Begriff der Erde als dem eines Grundstoffs verband, noch über den figürlichen Sinn, den einige Chemiker dem Wort Erde beilegten, wie denn z. B. Becher darunter geradezu Element verstand, und die bis dahin als Salz, Schwefel und Quecksilber bezeichneten hypothetischen Grundstoffe verglasbare, brennbare und mercurialische Erde nannte. In Bezug hierauf habe ich hier nur anzuführen, daß man lange Zeit der Ansicht war, es existire Eine Primitiverde, und was man als besondere Arten von Erden unterscheide, seien nur Spielarten und Verunreinigungen jener ersten Erde. Für diese Primitiverde hielt Becher die verglasbare Erde, und Stahl und alle Anhänger des phlogistischen Systems, selbst noch Macquer, folgten ihm darin nach; die ver-

glasbare Erde glaubte man am reinsten in dem reinen Kiesel zu sehen.

Entdeckung der verschiedenen Erden.

Doch wurde bald von den Chemikern eingesehen, daß die Supposition einer Primitiverde als des hauptsächlichen Bestandtheils aller Erdarten weniger Vortheil für das Studium dieser Körper hat, als die empirische Aufstellung solcher Erden als eigenthümlicher, welche man nicht weiter zu zerlegen vermag. Ueberblicken wir rasch, in welcher Reihenfolge die jetzt als eigenthümlich anerkannten Erden entdeckt wurden. Früh bekannt und unterschieden waren die Kieselerde und die Kalkerde, aber lange zählte man der letzteren als Abarten alle Erden zu, welche sich mit Säuren verbinden. — Mehr nach physikalischen Kennzeichen als nach chemischen, und von den letzteren hauptsächlich die Einwirkung des Feuers bei Zusatz verschiedener Substanzen berücksichtigend, theilte Pott in seiner Lithogeognosia (1746) die Erden in verglasbare Erden, Kalkerden, Thonerden und Gypserden, ohne jedoch sich darüber auszusprechen, ob er eine dieser Arten für einfacher halte, als die anderen. — Bald aber wurden verschiedene Erdarten nach allen ihren Reactionen als eigenthümliche erkannt. Zuerst entdeckte als eine von dem Kalk wesentlich verschiedene Erde Marggraf 1754 die Alaunerde; derselbe that 1760, wie auch Black schon 1755, die Eigenthümlichkeit der Bittererde dar. Scheele entdeckte 1774 die Baryterde. Dies war die Kenntniß der Erdarten um 1782, wo Bergman in seiner Sciagraphia die Schwererde, Bittererde, Kalkerde, Thonerde und Kieselerde als einfache Erdarten unterschied. Bergman räumte zwar willig ein, daß alle Erden einen gemeinschaftlichen Grundstoff besitzen können, rieth aber dringend, alle Erden, die man noch nicht weiter zerlegen könne, als einfache anzusehen. Als neue einfache Erden lehrten weiter Klaproth 1789 die Zirkonerde, Gadolin 1794 die Yttererde, Hope 1792 und Klaproth 1793 die Strontianerde, Vauquelin 1798 die Glycinerde kennen. Die Oxyde des Ceriums entdeckten 1803 Berzelius und Hisinger, und gleichzeitig Klaproth; als eigenthümlich stellte Berzelius 1828 die Thorerde fest, und Mosander entdeckte seit 1839 das Lanthanoxyd und die dasselbe begleitenden Erden.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

Hier ist wohl der Ort, Einiges über vermeintliche eigenthümliche Erden einzuschalten, die sich später als aus schon bekannten Körpern bestehend auswiesen. Bergman glaubte in seiner Abhandlung über das Löthrohr (1777) in dem Diamant eine besondere Erde annehmen zu müssen, da dieser Edelstein nach seinem Verhalten vor dem Löthrohr keine Kieselerde enthalten könne;

Vermeintliche Entdeckungen neuer Erden.

allein später, nach der Erkenntniß der wahren Natur des Diamants (vergl. bei Kohle), sprach er nicht mehr von dieser vermeintlich eigenthümlichen Erde, welche als Terra nobilis oder Edelerde unterschieden worden war. — Wedgewood glaubte 1790 in einem aus Neuholland erhaltenen Sande eine neue Erde zu finden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Zusatz von reinem Wasser gefällt werde; er nannte sie Australerde, auch als Sydneia wurde sie bezeichnet; ihre Eigenthümlichkeit bezweifelte Klaproth 1796, welcher in einer ihm zu Gebote stehenden kleinen Menge des australischen Sandes nur Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd fand, und Hatchett zeigte 1798, daß diese wirklich seine alleinigen Bestandtheile seien. — Klaproth gab 1786 an, in dem Diamantspath sei eine eigenthümliche Erde enthalten, welche er aber 1795, als aus Kieselerde und Thonerde bestehend, wieder zurücknahm. — Trommsdorff glaubte 1800 in dem sächsischen Beryll eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er Agusterde nannte, weil sie mit Säuren geschmacklose Salze bilde; Vauquelin, Klaproth, Bucholz und Trommsdorff selbst fanden aber 1803, daß diese vermeintliche neue Erde basisch phosphorsaurer Kalk sei. — Ueber Winterl's angebliche elementare Erden, die Andronia und Thelike, vergl. bei der Lehre von den Elementen (II. Theil, Seite 283) und weiter unten bei den Ansichten über die Constitution der Alkalien. — Berzelius glaubte 1815 in mehreren schwedischen Mineralien eine eigenthümliche Erde zu finden, welche er als Thorerde benannte, aber schon 1820 als problematisch bezeichnete, und 1824 als basisch phosphorsaure Yttererde erkannte.

Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien u. Erden; Eintheilung der letzteren.

Frühe hatte man schon bemerkt, daß verschiedene Erdarten sehr verschiedene chemische Eigenschaften haben; daß eine auf die Säuren ganz wirkungslos ist, während andere sich mit ihnen zu Mittelsalzen verbinden und in dieser Hinsicht sich den Alkalien anschließen. Solche Erden nannte man schon frühe terras absorbentes oder alcalinas, und zu den letzteren rechnete z. B. Fr. Hoffmann namentlich die Bittererde, als er deren auszeichnende Eigenschaften erkannt hatte. Diese alkalische Eigenschaft der Erden veranlaßte die Chemiker zu sehr verschiedenen Ansichten über die Ursachen davon; N. Lemery bekämpfte die Meinung, die bis zu ihm die herrschende gewesen war, daß jede Erde, welche eine Säure neutralisire, ein verborgenes Alkali in sich enthalten müsse, und suchte an ihre Stelle eine Theorie zu setzen, nach welcher im Gegentheil jedes Alkali erdige Theile in seiner Zusammensetzung enthalte (vergleiche Seite 44);

Kunkel hingegen meinte, das Vermögen einer Erde, eine Säure zu neutralisiren, reiche noch gar nicht zur vollkommenen Beweisführung hin, daß diese Erde alkalischer Natur sei (vergl. Seite 26). Indeß wurde doch die Bezeichnung alkalischer Erden in der Folge stets beibehalten, wie denn auch Stahl (vergl. Seite 27) die Erden zu den Alkalien im weiteren Sinne rechnete. Duhamel unterschied 1736 die Erden von den Alkalien dadurch, daß die ersteren durch die letzteren aus ihren Auflösungen gefällt werden, und die alkalischen Erden insbesondere dadurch, daß sie Säuren sättigen können. So waren die hauptsächlichsten Schritte gethan, welche unserer jetzigen Eintheilung der Erden vorausgingen. Die Vertreter der antiphlogistischen Theorie stellten zwar zuerst auch noch die Erden, ohne sie weiter abzutheilen, den Laugensalzen gegenüber, aber schon Fourcroy unterschied 1793, in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie, von der Kieselerde und der Alaunerde, als den eigentlichen Erden, die Baryt-, Kalk- und Bittererde als substances salinoterreuses, und Berthollet rechnete 1803 die drei letzteren Körper, nebst dem Strontian, geradezu unter die Alkalien, indem er diesen überhaupt alle Substanzen zuzählte, welche die Säuren vollständig neutralisiren können. Mit diesen verschiedenen Ansichten war die Classification erreicht, welche man noch jetzt in Bezug auf die basischen Substanzen befolgt; man unterschied Alkalien, alkalische und eigentliche Erden. Wie man später neben diese Substanzen auch die Metalloxyde als basische Körper stellte, werden wir in dem Abschnitt über die Salze sehen; wie die Glieder jeder der genannten Klassen von basischen Substanzen sich vermehrten, wie hingegen aus der Reihe der Erden derjenige Stoff, welcher zur Aufstellung des Begriffs Erde eigentlich Anlaß gegeben hatte, die Kieselerde, hinweggenommen wurde, kann erst bei der speciellen Geschichte der betreffenden Substanzen besprochen werden.

Erkenntniß des Verhältnisses zwischen Alkalien u. Erden; Eintheilung der letzteren.

In Beziehung auf die Constitution der Alkalien, zu deren Geschichte wir jetzt übergehen wollen, habe ich Mehreres schon oben bei der Mittheilung der Ansichten über die Kausticität angeführt. Ich habe eben noch eingeschaltet, in welcher Weise man die Erden als Körper, welche den Alkalien analog sind, betrachtete; weil die Erkenntniß der Constitution der Alkalien und die der Erden später in Eins zusammenfällt. Wie sich unsere heutigen Kenntnisse über diesen Gegenstand heranbildeten, wollen wir jetzt betrachten.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

Gegen das Ende des 17. Jahrhunderts werden zuerst Meinungen

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Lemery.

über die Constitution der Alkalien und der ihnen verwandten Körper ausgesprochen. N. Lemery (Seite 44) hielt sie für Verbindungen aus Säure und elementarer Erde, welche unter dem Einfluß der Feuermaterie entstanden seien, Stahl und seine Schule (Seite 44—46) für Verbindungen aus elementarer Erde, Säure und Brennbarem. Die größere Beimischung von Säure und Brennbarem läßt die elementare Erde in den Alkalien wirksamer erscheinen, als in den darstellbaren Erden; die Alkalien sind nach Stahl überhaupt als (durch Säure und Brennbares) verfeinerte Erden anzusehen; alcalia sunt terrae subtiliatae, wie er sich in dem Specimen Becherianum ausdrückt.

Stahl.

Ansichten der letzten Phlogistiker.

Diese Hypothesen erhielten sich, wie wir schon oben bei der Lehre von der Entstehung der Alkalien sahen, bis zu 1770 ungefähr; bei einigen Chemikern, wie bei Macquer, auch länger. Um diese Zeit begann die Meinung vorzuwalten, die Alkalien könnten nicht künstlich erzeugt werden, und mit der Annahme dieser Meinung fielen die früheren Ansichten über die Constitution jener Körper; die Alkalien und Erden werden von den meisten Chemikern, welche die letzten Anhänger der phlogistischen Theorie sind, für einfache Körper, für chemische Elemente gehalten.

Diese Ansicht stand in vollkommenem Einklang mit den anderen chemischen Lehren, wie sie sich zu jener Zeit in dem phlogistischen System ausgebildet hatten. Es wurden hier die Metallkalke für einfache Körper gehalten; ihnen ganz analog, namentlich was die Verbindung mit Säuren angeht, verhalten sich die Alkalien und Erden. Die Aehnlichkeit zwischen den Erden und den Metallkalken ist besonders groß, weniger die zwischen den Alkalien und den Metallkalken. In Beziehung auf die ersteren beiden Körper wird deßhalb zuerst die Vermuthung ausgesprochen, daß sie in chemischer Beziehung ganz analog sein möchten; Neumann bereits hatte eine Reihe fruchtloser Versuche angestellt um aus gebranntem Kalk ein Metall zu erhalten; Bergman in seiner Sciagraphia (1782) äußerte sich bereits, daß der Baryt ein Metallkalk sein möge, und der französische Chemiker Baron hatte dasselbe (1760) für die Thonerde geltend zu machen gesucht. Hier ist also schon die Ansicht dargelegt, daß die Erden und die Metallkalke gleichartig seien, allein beide betrachtete man als einfache Körper.

In Beziehung auf die Alkalien meinten zwar noch einige Anhänger Stahl's, in ihnen seien erdige Bestandtheile enthalten, und zwar wollte Wenzel in seiner »Einleitung in die höhere Chemie« (1773) wissen, in

dem Kali sei dieser erdige Bestandtheil Kalkerde, in dem Natron Bittererde, was ein anderer deutscher Chemiker, J. J. Osburg zu Erfurt, in einer vor der dortigen Akademie 1785 gelesenen Abhandlung dahin erweiterte, diese Erden seien mit Phlogiston zu den genannten Alkalien verbunden; allein diese Behauptungen wurden von den eigentlichen Repräsentanten des phlogistischen Systems zur Zeit seiner Bekämpfung nicht angenommen. Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

Die Theilnehmer an der Errichtung der antiphlogistischen Theorie übernahmen von den Anhängern des vorhergehenden Systems die Alkalien und die Erden als unzerlegbare Körper. Allein in der neuen Theorie zeigte sich für diese Substanzen bald, daß sie mit Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte betrachtet werden müssen. Die ihnen analogen Körper, die Metallkalke, wurden als Verbindungen, und zwar als sauerstoffhaltige, erkannt; mit Zuversicht zog hieraus schon Lavoisier den Schluß, daß auch die Alkalien und Erden solche Verbindungen seien. Schon in einer Abhandlung über die Nothwendigkeit einer Reform in der Nomenclatur, welche er 1787 der Akademie vorlegte, äußerte er, da wo er über den Begriff eines chemisch einfachen Körpers sprach, daß wohl bald die Alkalien und Erden aus der Reihe der einfachen Körper austreten würden, ohne indeß anzugeben, in welcher Art er die Zusammensetzung der ersteren vermuthe; in seinem Traité élémentaire (1789) sprach er geradezu aus, daß, da in allen Metallsalzen die Säure und die Basis sauerstoffhaltig sei, auch wohl in den Erdsalzen die Basis sauerstoffhaltig sein müsse, und daß die Erden wahrscheinlich Oxyde seien, deren Metalle zum Sauerstoff größere Affinität haben, als Kohle, und deßhalb nicht reducirbar seien. Diese Vermuthung Lavoisier's ging also zunächst auf die Erden; für diese bestimmte er im Voraus, daß sie Oxyde seien; ich kenne keinen directen Beweis dafür, daß er auch für die Alkalien die gleiche Zusammensetzung vermuthet habe, wenn gleich aus mehreren Stellen seiner Schriften, z. B. wo er in allen Salzen den Sauerstoff für das Band hält, welches die Säure sich mit der Basis vereinigen lasse, sich indirect als wahrscheinlich annehmen läßt, daß er auch in Beziehung auf die Alkalien diese Ansicht gehabt habe. Lavoisier.

Diese Voraussagung Lavoisier's schien sich in der That bald bestätigen zu sollen. Ruprecht, Lehrer der Chemie an der Bergakademie zu Schemnitz, und Tondy, ein junger Neapolitaner, welcher unter jenem studirte, machten nämlich 1790 ihre Versuche über die Metallisirung Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Ruprecht's und Tondy's vermeintliche Metallisirung der Erden.

der Erden bekannt. Ihre ersten Versuche gingen dahin, die Erde des Tungsteins und des Wasserbleies (die Wolfram- und Molybdänsäure) zu metallisiren. Es mußten sehr unreine Zusätze oder sehr eisenreiche Tiegel angewandt worden sein, denn die Metallkörner, welche man erhielt und die größtentheils aus den Ingredienzien des Tiegels bestanden zu haben scheinen, hatten das specifische Gewicht 6,8, wenn mit Wolframsäure gearbeitet worden war, und 6,9, wenn man Molybdänsäure zu metallisiren versuchte. Durch den scheinbar guten Erfolg ermuthigt, suchten sie jetzt auch die Baryterde zu metallisiren, und im stärksten Feuer erhielten sie (aus den zugesetzten Kohlen und dem Tiegel) auch wieder metallische Körner vom spec. Gew. 6,7, welche als das Metall der Schwererde angesehen wurden. Es kam bei allen diesen Operationen wenig darauf an, was man in den Tiegel that, wenn es nur mit Leinöl getränkt war, viele Kohlen mit dabei waren und recht starkes Feuer gegeben wurde; aus der reinen Baryterde erhielt man so gut Metallkörner als aus der schwefelsauren und der salpetersauren. Darauf versuchten sie auch die Bittererde, und erhielten auch aus ihr metallische Körner vom spec. Gew. 7,3; ebenso ergab die Kalkerde Metallkörner vom spec. Gew. 6,6, aus deren Auflösung in Säuren Alkalien reine Kalkerde angeblich niedergeschlagen haben sollen. Alle diese Metallkörner wurden mehr oder weniger von dem Magnet angezogen. Auch aus der Kieselerde wurde ein ähnliches Metall erhalten. Ein österreichischer Lieutenant Tihavsky setzte diese Reductionen fort; er erhielt auf demselben Wege auch aus der Alaunerde Metallkörner, allein er erklärte sich bald, wie noch mehrere andere österreichische Chemiker, z. B. der verdienstvolle Jacquin der jüngere, dahin, daß die so erhaltenen Metallkörner nicht die Metalle der Erden, sondern phosphorsaures Eisen seien (dies schien es ihnen in der Analyse zu sein; es war Phosphoreisen). Auch Klaproth (1791), der alsbald die Versuche mit der Baryterde wiederholte, erhielt ein metallähnliches Korn von großer Sprödigkeit, das ihm aber mehr Wassereisen (vgl. Hydrosiderum) als metallisirte Baryterde zu sein schien; ebenso erklärte Savaresy aus Neapel seinen Versuchen zufolge die Sache. Vollständig wurde endlich die angebliche Entdeckung als Täuschung durch Westrumb nachgewiesen in seiner »Geschichte der neu entdeckten Metallisirung der einfachen Erden, nebst Versuchen und Beobachtungen« (1791).

Die Discussion über die Zusammensetzung der Alkalien ruhte jetzt wie-

der bis gegen 1800, wo neue Hypothesen darüber aufgestellt wurden. Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden. Curaudeau. Curaudeau folgerte 1799 aus einigen ungenauen Versuchen, daß Wasserstoff und Stickstoff in der Zusammensetzung des Kali's enthalten seien (vergl. Kali), und van Mons glaubte 1800 dasselbe Resultat aus Beobachtungen ableiten zu können, wo ihm Queckſilberoxyd und Kali erhitzt Salpetersäure und Wasser gegeben haben sollten. Curaudeau's Versuche wurden von einer Commission des Pariser Instituts für ungenügend erklärt. Aufsehen erregte es 1800, daß auch Guyton de Morveau Ansichten über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden aufstellte, welche an die früheren Hypothesen Wenzel's und Osburg's (Seite 56 f.) und die vorstehenden von Curaudeau sich anschlossen. Aus Versuchen, die er gemeinschaftlich mit Desormes angestellt hatte, folgerte Guyton nämlich, das Kali habe zu näheren Bestandtheilen die Kalkerde und den Wasserstoff, und das Natron die Bittererde und den Wasserstoff. Aber auch Kalkerde und Bittererde seien nicht einfach, sondern die erstere bestehe aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, die zweite hingegen aus Kalkerde und Stickstoff, so daß sich Kalkerde und Bittererde nur durch verschiedenen Stickstoffgehalt unterscheiden. Hiernach wären die letzten Bestandtheile der Alkalien und Erden Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Guyton de Morveau.

Diese Schlußfolgerungen, welche aus ungenauen, mit unreinen Substanzen angestellten, Versuchen gezogen worden waren, wurden nicht weiter unterstützt und blieben vollkommen wirkungslos auf die Ansichten der Chemiker. Ebenso wenig gewannen Winterl's Behauptungen dauernde Gültigkeit, wenn sie gleich im Anfange dieses Jahrhunderts einige Gläubige fanden. Ich habe schon im zweiten Theile (Seite 283) seiner vermeintlichen Entdeckung der Andronia erwähnt, und angegeben, in welchem Zusammenhange dieser Grundstoff seiner Meinung nach mit den Alkalien und Erden steht. Einen ähnlichen Grundstoff glaubte er noch in verschiedenen Marmorarten und Stalaktiten entdeckt zu haben, die Thelike, welche man aus diesen Substanzen erhalten sollte, wenn man sie in Salzsäure auflöse, mit Ammoniak niederschlage, abfiltrire, und das Filtrat mit kohlensaurem Kali fälle. Der Niederschlag, der dann entstehe, sei ein starkes Alkali, und verwandle sich, was das Merkwürdigste ist, dem galvanischen Strome ausgesetzt an dem positiven Pole in Flußspathsäure. Diese Schwindeleien verloren bald den Einfluß, welchen sie kurze Zeit ausgeübt hatten, da die angeblichen Versuche um so weniger gelangen, je bessere che- Winterl.

Ansichten über die Constitution der Alkalien und Erden.

mische Kenntnisse der hatte, welcher sie anstellte (vergl. II. Theil, Seite 284); die Andronia und die Thelike erhielten sich nicht länger in der Reihe der alkalischen Substanzen, und ebenso wenig wurde ihnen ein Einfluß auf die Bildung der letzteren zugestanden. Wohl aber wurde man durch alle diese verunglückten Versuche vorsichtiger in den Hypothesen über die Zusammensetzung der Alkalien und Erden, und die Ansicht, daß sie durch chemische Mittel unzerlegbar seien, schien befestigter als vorher. Ueberrascht wurden somit die Chemiker 1807 durch H. Davy's Entdeckung, daß sich das Kali wie das Natron durch die galvanische Elektricität zerlegen und das darin enthaltene Metall reducirt darstellen lasse. Bald wurden Davy's Versuche wiederholt und bestätigt, bald seine Ansicht allgemein angenommen, daß die Alkalien Oxyde darstellbarer Metalle seien, obgleich Gay-Lussac und Thénard eine Zeilang dagegen behaupteten, diese Metalle seien als Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff anzusehen. Die heutige Lehre von der Zusammensetzung der fixen Alkalien ist von Davy's Versuchen (1807) an zu datiren; in dem folgenden Jahre fügte er die Beweise hinzu, daß auch die Erden die gleiche Constitution haben, daß auch sie Oxyde darstellbarer Metalle sind. Berzelius und Pontin reducirten zuerst die letzteren 1808 aus Baryt und Kalkerde, stellten sie aber nur mit Quecksilber amalgamirt dar; Davy gelang es gleichfalls 1808, aus den Amalgamen die metallische Basis des Baryts, des Strontians, des Kalkes und der Bittererde zu erhalten. Das Metall aus der Kieselerde stellte Berzelius 1823 dar; die Reduction des Metalls aus der Zirkonerde bewirkte er 1824, nachdem er die Doppelverbindung aus diesem Metall mit Fluor vereinigt und Fluorkalium entdeckt hatte. Die Reduction der Metalle aus Alaunerde, Beryllerde und Yttererde gelang endlich Wöhler 1827 und 1828 aus den wasserfreien Chlorverbindungen, deren Darstellung 1826 Oerstedt gelehrt hatte. So wurde für die verschiedenartigsten Erden gefunden, was Davy zuerst für die feuerfesten Alkalien festgestellt hatte, daß sie Oxyde sind. Ueber die einzelnen historischen Umstände hinsichtlich der Darstellung dieser verschiedenen Metalle habe ich in der speciellen Geschichte der betreffenden Körper zu berichten, ebenso wie ich die Erkenntniß der Constitution des Ammoniaks erst bei der ausführlichern Besprechung dieser Substanz abhandeln werde, da derselben in der allgemeinen Geschichte der Alkalien nur in Beziehung auf die Classification und die Kaustcität Erwähnung ge-

H. Davy.

schehen konnte, das genauere Studium ihrer Zusammensetzung hingegen einen ganz andern Gang nahm, als die Erforschung der Constitution aller anderen alkalischen Substanzen aus der unorganischen Chemie.

Wir haben im Vorhergehenden die Berichterstattung über die Erkenntniß der alkalischen Substanzen im Allgemeinen weit genug fortgeführt, daß wir diesen Gegenstand als beendigt ansehen können, und wir wollen jetzt zu der Betrachtung übergehen, in welcher Weise man die Producte der Vereinigung von Säuren und Alkalien, die Salze im engern Sinne, kennen lernte.

Entwicklung der Kenntnisse über die eigentlichen Salze.

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen.

Ueber die weitere Bedeutung des Begriffs Salz habe ich oben, Seite 2 bis 7, gesprochen; hier haben wir die Ansichten über die Salze im engern Sinne, als die Producte der Vereinigung von Säuren und Basen, zu betrachten.

Der Gegensatz zwischen den Säuren und Alkalien wurde erkannt und angegeben, sobald die Chemie eine wissenschaftliche Stellung einnahm; in dem Anfang des 17ten Jahrhunderts wurde dieser Gegensatz bestimmt ausgesprochen.

Sehr verschiedene Ansichten hatte man darüber, in welcher Art dieser Gegensatz stattfinde, und in sehr verschiedener Weise bezeichnete man ihn und sein Verschwinden. Denn die deutlichere Erkenntniß dieses Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien erhielt man in der Wahrnehmung, daß er aufgehoben wird, wenn man diese Körper vereinigt, daß die Verbindungen, welche sich dann ergeben, weder saure noch alkalische Eigenschaften haben.

Viele Chemiker betrachteten zwar, wie wir schon oben gesehen haben, alle Säuren, Alkalien und eigentlichen Salze als Salze, und vermutheten in ihnen etwas Gemeinsames, — so, daß man selbst an eine Verwandlung von Säure in Alkali glaubte, und somit diese Substanzen nicht als einander vollkommen fremde ansah, — allein diese Chemiker erkannten doch den Ge-

Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien, und der Ausgleichung desselben in den Salzen.

genſatz zwiſchen fertig gebildeten Säuren und fertig gebildeten Alkalien an. Kunkel bezeichnete ihn in der Art, daß er den Säuren eine heiße, brennende, den Alkalien eine kalte Natur zuſchrieb. Andere Chemikrr drücken dieſen Gegenſatz zwiſchen Säuren und Alkalien und das Aufheben deſſelben in den Neutralſalzen in anderer Weiſe, oft nur bildlich, aus; das Gemeinſame in ihren Ausſprüchen iſt nur, daß ſie alle in den Säuren ein actives, in den Alkalien ein paſſives Princip erblicken, und die Mittelſalze als indifferente Körper betrachten. So wird von den Chemikern des 17ten Jahrhunderts das Alkali im Allgemeinen manchmal als Chaos, die Säure als Spiritus impraegnans bezeichnet. So werden in der Histoire de l'Academie des Sciences für 1700 die theoretiſchen Folgerungen Homberg's aus ſeinen Verſuchen über die Mengen von Alkalien und Erden, die eine beſtimmte Menge Säure neutraliſiren, folgendermaßen zuſammengefaßt: Si la force des acides consiste à pouvoir dissoudre, celle des alcalis consiste pour ainsi dire à être dissolubles, et plus ils le sont, plus ils sont parfaits dans leur genre; die Menge von Säure, welche gleiche Gewichtsmengen verſchiedener Alkalien aufnehmen, betrachtet Homberg als das Maß der paſſiven Kraft dieſer Alkalien, und umgekehrt die Menge Alkali, welche dieſelben Quantitäten verſchiedener Säuren aufnehmen, als das Maß der activen Kraft dieſer Säuren. Nach der Anſchauungsweiſe, die N. Lemery vorzugsweiſe vertrat, daß nämlich die Säuren ſpitzige, die Alkalien hingegen poröſe Körper ſind, nannte man auch die Säuren corpora implentia, die Alkalien corpora vacua. Nach Boerhave wurden von einigen früheren Chemikern die erſteren auch corpora masculina, die letzteren foeminina, und die eigentlichen Salze, welche weder ſauren noch alkaliſchen Charakter haben, hermaphrodita genannt.

Benennung der gentlichen Salze.

Bald bekamen die eigentlichen Salze paſſendere Benennungen, ſobald man ihr Verhältniß zu den Alkalien und Säuren genauer erkannte. Van Helmont um 1620, der bereits wußte, daß ſich ein Mittelſalz aus den beiden letzteren Stoffen bildet, nannte es sal salsum, im Gegenſatz zu sal acidum und sal alcali; ebenſo bezeichnete auch Tachenius alle Mittelſalze als salsa, und N. Lemery als sels salés. Viel ſpäter erſt kommt die Bezeichnung Neutralſalz vor, und ſpäter noch der Ausdruck Neutraliſiren. Wo wir jetzt das letztere Wort brauchen, da ſagt noch Sylvius de le Boë immer vim acidi infringere oder alcali saturare. Der Ausdruck Neutraliſiren kam erſt in Gebrauch, nachdem man die Mittelſalze als salia

neutra zu bezeichnen angefangen hatte, und dies geschah in der Meinung, die Körper, welche wir jetzt als die eigentlichen Salze betrachten, seien gar keine Salze. Bei der ausgedehnten Anwendung des Begriffs Salz unterschieden viele Chemiker gegen 1700 als Unterabtheilungen nur die entgegengesetzten Substanzen von alkalischem und von saurem Charakter, salia acida und alcalina; die Mittelsalze sind keins von beiden, also salia neutra. Diese Benennung wurde bald allgemein; so bedient sich ihrer Fr. Hoffmann öfters und nennt z. B. das Bittersalz sal quoddam neutrum; Boerhave faßt das Kochsalz, den Salmiak, den Salpeter, den Borax als salia neutra zusammen. Zu derselben Zeit fing man auch an, die aus der Vereinigung von Säure und Alkali, den salibus simplicibus, entstehenden Salze salia composita zu nennen. Stahl bezeichnet in seiner Betrachtung von den Salzen in demselben Sinne das schwefelsaure Kali als ein doppeltes Salz, und Kunkel in seinem »Laboratorium« den Alaun als ein sal duplicatum; auch die Bezeichnung salia media stammt aus jener Periode.

Benennung der eigentlichen Salze.

Was nun als Sal salsum, medium, oder neutrum zu verstehen sei, darüber waren die Begriffe längere Zeit ziemlich unklar. Lange rechnete man zu ihnen alle die Körper, die bei salzartigen Eigenschaften (starkem Geschmack und Auflöslichkeit) weder sauren noch alkalischen Charakter haben, und die dabei kein Metall enthalten. Die metallhaltigen Salze unterschied man als Vitriole, obgleich schon Geber die aus den Metallen hervorgehenden Salze kannte und als solche bezeichnete, wenn anders die unter dem Titel Testamentum Geberi, regis Indiae, de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum cursirende Schrift wirklich jenem berühmten Chemiker angehört, und die Uebersetzung treu ist. Ex metallis etiam fiunt sales, heißt es hier, post ipsorum calcinationem, et sales habent vim penetrativam et fixativam, ratione subtiliationis et acuitatis suae, ex eo quod sunt de rebus fixis et diu calcinatis in igne.

Ansichten über die Metallsalze.

Die späteren Chemiker trennen alle die Vitriole von den Salzen; der Name für die ersteren scheint gegen das Ende des 12. Jahrhunderts in Aufnahme gekommen zu sein; Albertus Magnus ist der erste Schriftsteller, bei welchem sich die Bezeichnung findet, und zwar zunächst für den Eisenvitriol, welcher in seiner Schrift de rebus metallicis Erwähnung findet als atramentum viridum, quod a quibusdam vitreolum vocatur. Der Glas-

Ansichten über die Metallsalze.

glanz des Vitriols, welcher zu dieser Benutzung Anlaß gab *), war übrigens schon von den Alten bemerkt worden; Plinius sagt von dem in Drusen krystallisirten (Eisen und Kupfer enthaltenden), indem die aus dem Wasser sich ausscheidende Substanz bei ihm limus, Schlamm, genannt wird: Adhaerescens limus vitreis acinis imaginem quandam uvae reddit. Color est coeruleus, perquam spectabili nitore, vitrumque esse creditur.

Der Glasglanz und die Bildung aus einem Metall waren die Kennzeichen, an welchen man die Vitriole erkannte. Basilius Valentinus nennt jedes krystallisirte Metallsalz Vitriol, den krystallisirten Grünspan, den Bleizucker, das salpetersaure Queckſilber sowohl, wie den eigentlichen Kupfer- und Eisenvitriol; in seinem letzten Testament, da wo er von dem Universal der ganzen Welt handelt, sagt er: »Der Vitriol ist den Metallen vor den anderen allen befreundet und am nächsten verwandt, wie denn aus allen ein Vitriol oder Krystall kann gemacht werden, denn Krystall und Vitriol wird für Eins erkannt.« So auch unterschied Paracelsus den Vitriol, unter welchem Namen er den Kupfer- und Eisenvitriol gleichfalls mit vielen Verwechselungen noch zusammenfaßt, von dem Alaun, weil der letztere nicht aus einem Metall entstehe, und äußert sich in seinem zweiten Tractat de generibus salium: »Darum, dieweil der Vitriol der Veneri« (dem Kupfer) »dermaßen verwandt ist, und ist doch ein Salz, so wird er ein Mineral und nimmt sein Corpus aus dem Liquor der Metallen, darum er flüssig und glänzend erscheint, in seltsamer Form und Gestalt; der Alaun aber hängt in nichts den Metallen an, sondern ist frei ein Salz, das allein in der Säure steht, und nimmt sein Corpus aus der Vermischung

*) Basilius Valentinus giebt in seinem letzten Testament, da, wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, eine andere Ableitung der Bezeichnung Vitriol, die indeß nur ein Wortspiel, ohne Grund, ist. Er sagt von der unreinen (Kupfer und Eisen enthaltenden) Vitriollösung: »Obwohl es vom gemeinen Manne nur Kupferwasser genannt wird, haben es doch die alten weisen Meister wegen seiner unaussprechlichen Tugend und Würdigkeit erhöhet, und Victriol oder Victriolum genannt, um der Ursach willen, weil sein geistlich Oleum alle drei Principia aller victoriae in sich hält und begreift.« — Richtiger giebt Agricola in seiner Schrift de natura fossilium die Ableitung an: Atramentum candidum postissimum stiriae figura reperitur Goslariae, translucidum crystalli instar; nec caeruleum nec viride caret perspicuitate; unde superior aetas atramento sutorio vitriol nomen imposuit.

der Erden; aber der Vitriol nicht, ſondern allein aus der Vermiſchung der metalliſchen Corporen.«

Ansichten über die Metallſalze.

N. Lemery definirt 1675 den Vitriol als ein minéral composé d'un sel acide et d'une terre sulphureuse. Er berückſichtigt ſomit den Metallgehalt weniger, aber beachtet dafür, und zu ſeiner Zeit zuerſt geſchah dies, daß in dem Vitriol etwas Schwefeliges enthalten iſt; doch läßt er dies noch auf die Baſis gehen, und nicht auf die Säure. Boerhave 1732 nennt gleichfalls alle Metallſalze vitrioliſche Körper; an non videmus, acida cum metallis adunari in massas vitriolicas? fragt er. Die Vitriole handelt er nicht unter den Salzen ab, ſondern unter den Halbmetallen; er definirt ſie als semimetalla ex metallo vero et adjuncto sale (acido) constantia; doch zählt er nur ſolche auf (Eiſen- und Kupfervitriol), welche Schwefelſäure enthalten, ohne jedoch darauf aufmerkſam zu machen. Uneigentlich nur, und lediglich in Beziehung auf die Löslichkeit in Waſſer, nicht anderer Analogien wegen, laſſen ſich nach ihm die Vitriole mit den Salzen vergleichen: Ad salina genera referimus, respectu menstrui aquei, vitriola dicta chemicis vel crystallos, quae fiunt, quoties sales solventes, acidi imprimis, discerpserunt metalla in ramenta minima atque iisdem arcte adhaerescentia, concrescunt una in glebulas, in aqua dilui aptas integre, sine ulla facce omnino, quamdiu nimirum hanc vitrioli veram formam obtinent.

Faſt gleichzeitig mit dieſen Ausſprüchen Boerhave's, welche die Bezeichnung Vitriol noch unbeſtimmt auf jedes Metallſalz gehen ließen, und doch die Vitriole noch von den eigentlichen Mittelſalzen trennten, bereitete ſich ein richtigeres Verſtändniß vor, was unter den Vitriolen zu verſtehen ſei und in welchem Verhältniß ſie zu den Salzen ſtehen. C. J. Geoffroy zeigte 1728, daß die bisher vorzugsweiſe als Vitriole bezeichneten Körper ſämmtlich Schwefelſäure in ſich enthalten und ſalzartiger Natur ſind; in Folge dieſes wird der Name Vitriol von nun an den ſchwefelſauren Salzen ausſchließlich beigelegt; die ſchwefelſauren Metallſalze werden zuerſt, und dann auch alle anderen, den Neutralſalzen zugezählt. In dieſer Weiſe dehnt ſich der Begriff eines zuſammengeſetzten oder Mittelſalzes von den Alkali- und Erdſalzen auf die Metallſalze aus; um 1750 werden dieſelben allgemein zu den eigentlichen Salzen gerechnet.

Ich habe weitläufiger darüber gehandelt, wie man längere Zeit einen Unterſchied zwiſchen Vitriolen und Salzen machte, weil daraus die Unbe-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

stimmtheit in Betreff des letztern Begriffs deutlicher hervorgeht. Längere Zeit gab die Zusammensetzung keinen Anhaltspunkt dafür ab, ob ein Körper ein Salz zu nennen sei. Wir wollen jetzt sehen, wie man die eigentlichen Salze als aus Säure und Basis bestehend kennen lernte.

Van Helmont ist der Erste, welcher bestimmt ausspricht, daß jede Säure durch Vereinigung mit einem entgegengesetzten Körper eine salzige Verbindung gebe; so z. B. sagt er von der Wirkung des Alkali's in der Galle auf die Säure, die im Magen sich vorfindet: Mirum dictu, quod acidus cremor salis saporem confestim acquirat, suumque salem acidum in salem salsum adeo libenter commutet; an einer andern Stelle: Fel acidum salem stomachi convertit in salem salsum, und öfters noch in ähnlicher Weise. Glauber trennte als Bestandtheile vieler Salze Säure und Laugensalz, ohne indeß den Begriff eines Salzes wirklich auf diese Zusammensetzung zurückzuführen; ebenso Sylvius de le Boë. Auch wurde damals noch nie ein Körper Salz genannt, weil er aus Säure und Alkali sich zusammensetzt, sondern nur, wenn er geschmackerregend und löslich ist; so geht aus Zwelffer's Animadversionibus in Pharmacopoeam Augustanam (1667) hervor, daß man damals das schwefelsaure Kali, welches bei Vermischung von Vitriolöl mit starker Kalilauge sogleich sich ausscheidet, seiner vermeintlichen Unlöslichkeit halber nicht zu den Salzen, sondern zu den Magisterien rechnete; dasjenige aber, was aus verdünnten Auflösungen langsam herauskryſtallisirt, wurde als Salz betrachtet. Tachenius sprach in seinem Hippocrates chimicus 1666 zuerst die Zusammensetzung der eigentlichen Salze im Allgemeinen aus, daß alle sich in Säure und Alkali zerlegen lassen: Omnia salsa in duas dividuntur partes, in alcali nimirum et acidum; ihm folgt N. Lemery, der in seinem Cours de chymie ein sel salé definirt als un mélange d'acide et d'alcali, ou plutôt un alcali soulé ou rempli d'acide. Stahl ist in Beziehung auf die Constitution der Neutralsalze etwas undeutlich, hauptsächlich wegen der Verwirrung, die aus der Zusammenfassung der Alkalien und Säuren mit den eigentlichen Salzen unter der gemeinschaftlichen Bezeichnung Salz hervorgeht, und dadurch, daß er in den letztern bald bestimmte nähere Bestandtheile, z. B. in dem Kochsalz eine besondere Säure und ein besonderes Alkali, anerkennt, bald wieder die Salze als den Uebergang von den Säuren zu den Alkalien bildend, und mit diesen gleiche Grundstoffe, die Universalsäure, erdige Beimischung und Wasser enthaltend, betrachtet. Ich werde auf seine Ansichten

gleich nachher weitläufiger zurückkommen. Boerhave erkennt es in ſeinen Elementis chemiae nicht als wahrſcheinlich an, daß die ſogenannten Neutralſalze aus der Vereinigung von Säure und Alkali entſtanden ſeien; er giebt zu, daß ſich aus einigen von ihnen eine Säure, aus anderen ein Alkali ziehen laſſe, allein es laſſe ſich dies auch als eine Umwandlung durch das Feuer anſehen. Zu den Neutralſalzen rechnet er den Salmiak, das Kochſalz, den Salpeter, den Borax; in Bezug auf ihre Zuſammenſetzung trägt er Bedenken, dem Tachenius beizuſtimmen. Chemistae, praecipue post Ottonis Tachenii scripta de acido et alcali, voluere, omnes illos sales ex acido et alcali, prius natis, coaluisse, sicque in rerum natura fuisse demum productos. Multa super hac materia cogitanti succurrunt; credibile admodum, salem in mari exstitisse prius, quam spiritus acidus hujus salis ullam notam suae dederit praesentiae, prius quam ullum alcali fixum de plantis exustis fuerit repertum. Er meint hiernach, das Salz habe eher beſtanden, als die Säure und das Alkali, alſo könne es nicht aus der Vereinigung dieſer Körper entſtanden ſein; er fügt noch einen Beweis hinzu, daß in dem Kochſalz gar kein Alkali enthalten ſei, worüber man die ſpecielle Geſchichte des Natrons vergleichen mag. Die Säuren und Alkalien ſieht er nicht als die eigentlichen Beſtandtheile der natürlich vorkommenden Salze an, denn wenn man dieſe vermeintlichen Beſtandtheile ausſcheide und wieder vereinige, ſo erhalte man Subſtanzen von zwar ähnlicher, aber doch immer etwas anderer Beſchaffenheit, als die urſprünglichen Salze waren. Fateor Acida, affusa lege artis Alcalicis, regeneratos dare sales, qui quum proxime videntur accedere ad eos sales integros, de quibus igne expulsi fuerant illi spiritus acidi. Sed tamen aliquid semper observatur discriminis inter nativos illos sales, interque regeneratos. Wohl aber erkennt er die Zuſammenſetzung aus Säure und Alkali für die von ihm ſogenannten salina composita an, die er von den salibus neutris trennt, und definirt ſie nach der Zuſammenſetzung; als ſolche betrachtet er z. B. die eſſigſauren Salze.

Genauere Beſtimmung des Begriffs Salz nach der Zuſammenſetzung.

Die Begründung der neueren Anſichten darüber, was Salz zu nennen ſei, verdanken wir G. F. Rouelle*), deſſen Abhandlung über dieſen Ge-

Rouelle.

*) Guillaume François Rouelle war 1703 zu Mathieu, einem Dorfe nahe bei Caën in der Normandie, geboren. Seine erſten Studien machte er in dem College zu Caën; ſpäter ſtudirte er zu Paris, wo er ſich als Apo-

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung. Rouelle.

genstand in den Memoiren der Pariser Akademie für 1744 erschien. Wie schwankend die Meinungen über diesen Gegenstand vor ihm waren, ergiebt sich sehr gut aus der Einleitung zu seiner Abhandlung, die wir zur Vervollständigung des eben Berichteten hier mittheilen. La plupart des chymistes, sagt Rouelle, ne donnent le nom de sel neutre, moyen ou salé, qu'à un très petit nombre de sels; il y en a même eu qui n'ont donné ce nom qu'au seul tartre vitriolé, demandant pour caractère de ces sels que l'acide et l'alcali qui les forment, soient tellement unis qu'ils resistent à toute décomposition; d'autres ont admis avec le tartre vitriolé les deux sels neutres formés par l'union des acides du sel marin et du nitre à des bases alcali fixes, tels sont le sel marin et le nitre; d'autres y joignent trois autres sels formés par l'union des trois acides à un alcali volatil, qui sont le sel ammoniacal secret de Glauber ou le sel ammoniacal vitriolique, le sel ammoniacal ordinaire, et le sel amoniacal nitreux; il y a eu d'autres Chymistes qui ont joint au nombre de ces sels neutres plusieurs autres substances salines. Je donne à la famille des sels neutres toute l'extension qu'elle peut avoir; j'appelle sel neutre, moyen ou salé, tout sel formé par l'union de quelque acide que ce soit, ou minéral ou végétal, avec un alcali fixe, un alcali volatil, une terre absorbante, une substance métallique, ou une huile.

Der Begriff der eigentlichen Salze war somit festgesetzt, und zwar nur auf die Kenntniß der Zusammensetzung gegründet; als Mittelsalz wurde

---

theker niederließ, und sich bald in der Chemie so auszeichnete, daß er 1742 zum Demonstrator der Chemie an dem Jardin des plantes ernannt wurde. Später bekleidete er noch die Stelle eines Inspectors der Apotheke in dem Hôtel-Dieu. Die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1742 als chimiste-adjoint auf, und ernannte ihn 1752 zum associirten Mitglied. 1768 legte er seine Lehrstelle nieder; 1770 starb er zu Passy. Mehrere Abhandlungen von ihm sind in den Memoiren der Pariser Akademie, Rozier's Observations et mémoires sur la physique, dem Journal de Médecine und anderen Zeitschriften enthalten. Er hauptsächlich verbreitete das Studium der Chemie in Frankreich, und in seinen Vorlesungen bildeten sich viele der ausgezeichnetsten Chemiker, welche Frankreich gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts besaß. — Weniger bedeutend war sein jüngerer Bruder, Hilaire Marin Rouelle (geboren 1718, gestorben 1778), welcher dem vorher besprochenen in seinem Lehramte folgte. Unter seinen chemischen Schriften nennen wir hier nur sein Tableau de l'analyse chymique (1774).

jede Verbindung einer Säure mit einer Basis betrachtet. Der letztere Name, als die Bezeichnung jeder Substanz, die sich mit einer Säure zu einem Salz verbinden kann, ist von den französischen Chemikern in die Wissenschaft eingeführt worden, und zwar kommt derselbe seit 1730 etwa öfter vor. Ich kann nicht mit Bestimmtheit sagen, wer ihn zuerst aufgestellt hat; Duhamel ist einer der Ersten, die sich seiner häufiger bedienten. Ueber den Sinn, welchen man mit dem Gebrauche dieses Wortes verband, kann eine Stelle aus Rouelle's Abhandlung über die Neutralsalze (1754) Aufschluß geben, wo dieser sagt: J'ai étendu le nombre des sels autant qu'il était possible, en definissant génériquement le sel neutre, un sel formé par l'union d'un acide avec une substance quelconque, qui lui sert de base et lui donne une forme concrète ou solide. (Eine der letzteren ähnliche Umschreibung brauchte Stahl, um das auszudrücken, was wir jetzt Basis nennen; die Substanz, welche in dem Kochsalze mit Säure verbunden ist, wird bei ihm in dem Specimen Becherianum [1702] als materia illa, quae sali corpus praebet, bezeichnet.)

Genauere Bestimmung des Begriffs Salz nach der Zusammensetzung.

Rouelle betrachtete nur die Zusammensetzung als den Charakter eines Mittelsalzes bestimmend; er sagte sich zuerst von der Ansicht los, daß jedes Salz geschmackerregend und leichtlöslich sein müsse. In seiner Abhandlung über die Neutralsalze, welche die Memoiren der Pariser Akademie für 1754 enthalten, vindicirte er z. B. dem Calomel und dem Hornblei einen Platz unter den Neutralsalzen. Daß diese, der jetzigen ganz entsprechende, Meinung bei den zunächst folgenden Chemikern keinen Anklang fand, ergiebt sich aus dem Seite 6 Mitgetheilten, wo wir sahen, daß selbst noch Bergman und Kirwan eine bestimmte Löslichkeit für ein wesentliches Kennzeichen jedes Salzes ansahen. Lavoisier und seine Schule waren es erst, welche es allgemein einführten, die Bezeichnung als Mittelsalz allen Zusammensetzungen von Säure und Basis, ohne Rücksicht auf Löslichkeit, beizulegen.

Betrachten wir jetzt die Ansichten über die Eintheilung der Mittelsalze. Von den sauren und alkalischen Salzen trennte man diese schon länger, wie wir Seite 62 f. sahen; auch geht aus dem oben Angeführten schon hervor, daß man früher unter den ersteren keineswegs das verstand, was wir jetzt als saure und basische Salze bezeichnen. Diese letztere Distinction der

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Beſtandtheile.

Mittelſalze geht gleichfalls von Rouelle aus. In der eben erwähnten Abhandlung über die Neutralſalze von 1754 ſprach er es zuerſt aus, daß die Baſen ſich in verſchiedenen Verhältniſſen mit Säuren verbinden können. Er unterſchied Neutralſalze mit Ueberſchuß an Säure (sel neutres avec excès ou surabondance d'acide) als ſolche, welche mehr von der Säure enthalten als nöthig iſt, um die Baſis zum Mittelſalze zu machen; dieſe Salze werden nach ihm daran erkannt, daß ſie leicht löslich und ſogar an der Luft zerfließlich ſind, auf Pflanzenfarben wie Säuren reagiren und meiſt mit Alkalien aufbrauſen; — vollkommne oder ſalzige Neutralſalze (sels neutres parfaits ou salés), wo die Baſis mit Säure genau geſättigt iſt; dieſe haben eine mittelmäßige Auflöslichkeit, und ihre Löſung reagirt nicht auf die Pflanzenfarben; — endlich Neutralſalze mit wenig Säure (sels neutres, qui ont une très petite quantité d'acide), die deßhalb ſchwierig oder gar nicht auflöslich ſeien, wie das Hornſilber z. B.; dieſe haben inſofern den Charakter eines vollkommenen Neutralſalzes, als ſie die Pflanzenfarben nicht ändern. Rouelle beſtrebt ſich hier beſonders zu zeigen, daß in der erſtern Klaſſe von Salzen, den Neutralſalzen mit Ueberſchuß an Säure, die überſchüſſige Säure nicht bloß beigemiſcht, ſondern wirklich mit der Baſis chemiſch verbunden iſt. Il ne faut pas que l'acide soit simplement mêlé avec le sel neutre, il faut qu'il y ait cohérence de l'acide avec les autres parties, qu'il fasse combinaison, et qu'il y en ait une juste quantité; l'excès d'acide a aussi son point de saturation. Er zeigt dies in einer Weiſe, die erſt viel ſpäter bei den Chemikern allgemeiner üblich geworden iſt. Das erſte ſaure Salz, für welches er es zu beweiſen ſucht, iſt der Sublimat; er hält, wie noch viele Chemiker nach ihm, das Calomel für neutrales ſalzſaures Queckſilber, den Sublimat für ſalzſaures Queckſilber mit Ueberſchuß an Säure. Er zeigt nun, daß die Quantität Säure, welche im Sublimat mehr enthalten iſt als im Calomel, beſtändig iſt, und daß man nicht Calomel mit mehr oder weniger überſchüſſiger Säure oder Sublimat mit noch größerem Gehalt an Salzſäure, als gewöhnlich in ihm enthalten iſt, darſtellen kann. Daß die überſchüſſige Säure im Sublimat chemiſch gebunden ſei, ſchließt er weiter daraus, daß ſie in ihm in feſter Geſtalt enthalten iſt, bei der Sublimation ſich nicht von ihm trennt, und auch nicht bei der Auflöſung, ſondern daß der Sublimat unverändert wieder herauskryſtalliſirt. Alſo ſeien Calomel und Sublimat chemiſche Verbindungen des Queck-

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

silbers mit verschiedenen Mengen von Salzsäure. Als weitere Beispiele für solche Salze mit verschiedenem Säuregehalt nennt er den mineralischen Turpeth (basisch schwefelsaures Queckſilberoxyd) und das Salz, welches bei der Zersetzung der Auflösung von Queckſilber in Schwefelsäure durch Wasser in Lösung bleibe und krystallisirt erhalten werden könne; die beiden Zersetzungsproducte der Spießglanzbutter (Chlorantimon) mit Wasser: das Algarothpulver und das in Lösung bleibende Salz; die beiden Salze, welche ebenso bei der Zersetzung des salpetersauren Wismuths mit Wasser entstehen; endlich den gewöhnlichen vitriolisirten Weinstein und den mit Vitriolsäure übersättigten (neutrales und saures schwefelsaures Kali), von welchem letztern er bereits angiebt, daß er sich krystallisirt darstellen lasse. Er schließt damit, daß also jetzt die Mittelsalze in drei Klassen zu theilen seien, die mit Ueberschuß an Säure, die vollkommen salzigen und bei Löslichkeit neutralen, und die mit höchst wenig Säure verbundenen. Mit Recht sagt er: Ces observations répandent des lumières sur quantité de faits importants et de procédés, et mettent sur la route de leurs étiologies. Ce travail change, pour ainsi dire, la face de la Halotechnie (Lehre von den Salzen).

Bei Rouelle wird also unter einem Neutralsalze verstanden, was wir jetzt als ein eigentliches Salz bezeichnen; während er auch die sauren und basischen Salze unter den allgemeinen Begriff der Neutralsalze bringt, schränken wir diesen auf die Salze ein, welche er als sels neutres parfaits unterschied. Die letztere Beschränkung, womit zugleich der Verwirrung vorgebeugt wurde, welche durch Bergman's eigenthümliche Definirung der Neutralsalze und ihre Unterscheidung von den Mittelsalzen entstehen konnte (vergl. folgende Seite), ist seit der Ausbreitung des antiphlogistischen Systemes üblich.

Rouelle fand einen heftigen Widersacher an Baumé, welcher mehrere Abhandlungen gegen die von jenem entwickelten Ansichten in der Pariser Akademie las, die in dem Journal de Médecine und der Gazette de Médecine gedruckt wurden; seine Einwürfe stellte Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773) zusammen. Er behauptete, die von Rouelle angegebene Zerlegung der Spießglanzbutter und der salpetersauren Lösung des Wismuths in ein Salz mit Ueberschuß an Säure und in eins mit Ueberschuß an Basis habe nicht Statt; es scheide sich hierbei ein Niederschlag ab, der gar kein Salz sei, denn man könne ihm durch Waschen alle

Eintheilung der Salze nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile.

Säure entziehen; die Flüssigkeit, in welcher dieser Niederschlag sich abgeschieden habe, enthalte kein saures Salz, sondern Salz und freie Säure. Auch in dem mit Säure übersättigten vitriolisirten Weinstein sei der Ueberschuß der Säure nicht chemisch gebunden. Wenn man Vitriolsäure über Sand destillire, so hänge sie diesem an, wie in Rouelle's übersättigtem vitriolisirten Weinstein dem letztern, und doch sei im erstern Falle an chemisches Gebundensein nicht zu denken. Die Kraft, welche den Ueberschuß der Vitriolsäure an dem vitriolisirten Weinstein festhalte, sei nicht chemische Verwandtschaft, sondern eine Art Zusammenhang, der in der juxtaposition bestehe.

Rouelle's Lehre gewann einen Vertheidiger an Bayen, welcher die von jenem angegebenen Thatsachen in mehreren Abhandlungen, welche das Journal de Physique für 1774 und 1775 enthält, bestätigte und neue hinzufügte. Bergman, in seinen Anmerkungen zu Scheffer's (von ihm herausgegebenen) chemischen Vorlesungen (1775), trug gleichfalls die Rouelle'schen Ansichten vor. Er wandte hier eine unterscheidende Nomenclatur an, welche noch mehrere der nach ihm folgenden Chemiker beibehielten, indem er den bisher mit einander immer synonym gebrauchten Worten Neutral- und Mittelsalz verschiedene Begriffe unterlegte. Bergman nannte Neutralsalze die Verbindungen aus Säuren und Alkalien, welche die Pflanzenfarben nicht verändern; Mittelsalze nannte er die Verbindungen von Säuren mit Erden und Metallen, und unterschied diese in saure, basische und Neutralmittelsalze (die Mittelsalze nennt Bergman sonst auch noch analoge Salze, im Gegensatze zu den eigentlichen aus Säure und Alkali bestehenden Salzen, und unterscheidet die neutralen als vollkommene, von den sauren und basischen als unvollkommenen Mittelsalzen). Derjenige Chemiker aber, welcher hauptsächlich zur Annahme der Rouelle'schen Eintheilung der Mittelsalze in saure, neutrale und basische beitrug und zugleich den Beweis kräftig führte, daß in ihnen allen sämmtliche Bestandtheile chemisch gebunden sind, war Berthollet, der in seiner Statique chymique (1803) weitläufiger sich darüber verbreitete.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Wir haben jetzt gesehen, wie die heutige Eintheilung der Mittelsalze, was das Mengenverhältniß der Bestandtheile betrifft, in die Wissenschaft eingeführt wurde; betrachten wir nun die Eintheilungen, welche auf Grund der Anzahl der Bestandtheile für nöthig befunden wurden.

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Die Zahl der Bestandtheile in den Mittelsalzen deutete man bereits um 1700 in der Art an, daß man sie salia composita, im Gegensatze zu den einfachen Salzen, den Säuren und Alkalien, nannte. Angeführt wurde außerdem schon oben, daß sich für die zwei Bestandtheile enthaltenden Mittelsalze bereits bei Stahl der Name doppelte Salze findet. (Die Substanz, welche man als den Typus eines solchen Mittelsalzes lange betrachtete, der vitriolisirte Weinstein, führte in Bezug hierauf auch den Namen Doppelsalz, arcanum duplicatum.) Dieser Ausdruck erhielt sich lange, und bei den meisten Chemikern noch um 1780 bedeutete Doppelsalz, was uns jetzt ein einfaches Salz ist. So nennt noch Bergman in seiner Sciagraphia die Verbindungen Einer Säure mit Einer Basis sales duplices. Bergman bespricht hier auch schon die sales triplices, versteht jedoch etwas Anderes darunter, als was wir jetzt damit meinen; er bezeichnet damit die Fälle, wo zwei Salze gemischt mit einander vorkommen, wie z. B. das mit Eisen verunreinigte Bittersalz (magnesia vitriolata vitriolo martis inquinata), der eisenhaltige Kupfervitriol (vitriolum cupri martiali contaminatum) und ähnliche.

Von solchen Mischungen zweier Salze unterschied man später die aus zwei Salzen bestehenden chemischen Verbindungen. Bergman hatte schon darauf aufmerksam gemacht, daß die Salze von Bittererde und einigen Metallkalken die Eigenschaft haben, mit Ammoniak zusammengesetztere Salze zu geben, in welchen die Säure und die Basis jener Salze mit Ammoniak verbunden seien. Bestimmtere Angaben darüber, welche die Existenz zusammengesetzterer Salze als wirklicher chemischer Verbindungen außer Zweifel setzten, lieferte später (1790) Fourcroy; er zeigte besonders, daß aus der Lösung der schwefelsauren Bittererde man nur eine bestimmte Menge der Basis durch Ammoniak fällen kann, und daß in der Lösung ein Salz enthalten ist, welches krystallisirt erhalten werden kann und Schwefelsäure, Bittererde und Ammoniak enthält; die erstere gerade in dem Verhältniß, daß ihre Menge die Quantitäten der beiden Basen neutralisirt. Das Vorkommen solcher complicirteren Verbindungen wurde bald an dem Alaun bestätigt, in welchem neben der Thonerde ein Alkali als nothwendiger Bestandtheil nachgewiesen wurde (vergl. Alaun).

Diese Salze, welche zusammengesetzter als die aus Einer Säure und Einer Basis bestehenden, bisher doppelte genannten, sind, nannte man dreifache oder

Eintheilung der Salze nach der Anzahl der Bestandtheile.

Tripelsalze. Allein in der Nomenclatur des antiphlogistischen Systemes nannte man die Säuren und Basen nicht mehr einfache Salze, sondern bezeichnete mit dem letztern Ausdrucke, was man bisher doppelte Salze genannt hatte, und der Name Doppelsalz wurde jetzt auf das übergetragen, was man bisher als Tripelsalz bezeichnet hatte, ohne indeß den letztern Ausdruck ganz verdrängen zu können. Hierauf beruht es, daß man jetzt noch für dieselbe Klasse von Salzen die sich widersprechenden Namen Doppelsalze und Tripelsalze als gleichbedeutend gebraucht.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Es bleibt noch übrig, Einiges über die Ansichten hinzuzufügen, welche man hinsichtlich der Constitution der Salze hatte.

Die Alten scheinen, soweit sich Plinius' Angaben zusammenfassen lassen, sich keinen bestimmten Begriff über die Bildung des Salzes gemacht zu haben. Sie schreiben dem Winde und der Sonne einen Einfluß auf die Entstehung der verschiedenen Arten von Salz zu; doch verdienen die desfalsigen Aussagen keine weitere Erörterung. Eine Meinung nur findet sich ausgesprochen, welche einiges Interesse hat; es ist die, daß einige salzartige Substanzen aus Wasser und Erde bestehen. Schon oben (Seite 2 f.) habe ich einiges hierauf Bezügliche mitgetheilt; am bestimmtesten äußert sich Plinius in Beziehung auf die Entstehung des alumen: Omne fit ex aqua limoque, terrae exsudantis natura. Ich erwähne dieser Idee, weil an sie Stahl's gleich zu besprechende Ansichten erinnern.

Lange Zeit findet man über die Constitution der Salze nichts Bestimmtes ausgesprochen; was die Erkenntniß ihrer Zusammensetzung aus Säure und Basis angeht, so ist darüber in dem Vorhergehenden alles Bemerkenswerthe mitgetheilt worden. Man kann diese Erkenntniß gewissermaßen die empirische der Bestandtheile der Salze nennen, hier haben wir uns mit den Ansichten über die rationelle Constitution der Salze zu beschäftigen; eine Sonderung zwischen beiden Forschungen war seit längerer Zeit bereits versucht. Denn als man erkannte, daß Mittelsalze aus der Vereinigung von Säure und Basis entstehen, so schloß man keineswegs sogleich hieraus, daß die Mittelsalze aus Säure und Basis bestehen. Darüber Aufschluß zu geben, bildete den Gegenstand mehrfacher und sehr verschiedener Ansichten.

N. Lemery.

N. Lemery in seinem Cours de chymie weiß z.B., daß ein sel salé aus

der Miſchung einer Säure mit einer Baſis entſteht. Doch wirft er noch die Frage auf, weshalb ein ſo entſtandenes sel salé ſalzig iſt, und macht ſich über die Urſache dieſer Eigenſchaft folgende Vorſtellung. Pour le sel, je crois qu'il y en a un, dont tous les autres sont composéz, et je pense qu'il se fait lors qu'une liqueur acide courant dans les veines de la terre, s'embarasse et s'incorpore insensiblement dans les pores des pierres qu'elle dilate et attenue; ensuite par une fermentation et coction de plusieurs années, il se forme un sel qu'on appelle Fossile, et il y a beaucoup de vraisemblance en cette opinion, puisque du mélange des acides avec quelque matière alcali nous retirons tous les jours par la chymie une substance semblable à du sel. Dieſes sel fossile oder gemme betrachtet nun Lemery als das eigentliche Salz; es ſei dem gewöhnlichen Küchenſalz ſehr ähnlich; er ſcheint die Salzigkeit der sels salés als auf einem Gehalte an sel fossile beruhend anzuſehen. Der Salpeter z. B. ſei nur eine Verbindung von dieſem Salze mit flüchtigen Stoffen: il en diffère seulement en ce qu'il a plus d'esprits; de sorte que quand on veut prendre la peine d'en exalter une partie, ce qui reste est de la même nature du sel gemme; und er bilde ſich durch Zutreten flüchtiger Säure aus der Luft zu dem sel gemme: je crois que le salpestre est formé dans les pierres et dans les terres par l'acide de l'air, de la mesme manière que le sel gemme est formé dans les mines par la liqueur acide; et que cet acide de l'air ayant insensiblement penetré les pierres, fait un sel semblable au commencement au sel gemme, mais qu'ensuite de nouveaux esprits acides s'y mêslent, et le rendent entre volatil et fixe.

Ansichten über die Conſtitution der Salze. N. Lemery.

Die Anſicht, daß ein Urſalz in allen Mittelſalzen enthalten ſei, fand keine weiteren Anhänger.

Im Gegentheile finden wir die Meinung, die Salze beſtehen aus elementarer Erde und Waſſer, von dem Ende des 17. Jahrhunderts an durch ausgezeichnete Chemiker vertreten. An ihr hängt Kunkel in ſeinen »chemiſchen Abhandlungen, darin gehandelt wird von den Principiis chymicis«, und vertheidigt ſie gegen den Einwurf, den man damals bereits daraus gezogen hatte, daß die Mittelſalze im Feuer nicht in Waſſer und Erde ſich zerlegen; aber hauptſächlich war es Stahl, der dieſer Lehre Anſehen verſchaffte, und ſie beſonders durch ſeine »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen, daß dieſelben aus einer

Stahl.

Ansichten über die Constitution der Salze. Stahl.

zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, verbreitete. Stahl's Ansicht war, daß in allen sauren, neutralen und alkalischen Salzen Eine Primitivsäure enthalten sei, welche aus elementarer Erde und Wasser bestehe (Seite 15); dies ist also die Zusammensetzung der Säuren wie der Alkalien, diese Körper enthalten dieselben Bestandtheile, nur in verschiedenen Verhältnissen. Also müssen auch die Verbindungen dieser Körper dieselben Bestandtheile, nur in abgeänderten Verhältnissen, enthalten; die Neutralsalze entstehen aus der Vereinigung von Säure und Laugensalz, und enthalten elementare Erde und Wasser als letzte Bestandtheile. Die Zerlegung der Salze in diese Bestandtheile gelingt eher, als die der Säuren und Alkalien; in der That nimmt Stahl an, der Pfannenstein, der bei dem Sieden des Kochsalzes sich bildet, sei daraus entstanden, daß sich Wasser ausgeschieden habe, und die rückständige Erde bilde die Incrustation.

Boerhave.

Boerhave äußert sich nicht über die Elementarbestandtheile der Salze; nur sucht er zu zeigen, daß in dem salzartigen Körper, welcher aus irgend einer Substanz und Säure entsteht, diese beiden Stoffe nicht deßhalb als Bestandtheile angenommen werden können, weil sie zu der Bildung eines Salzes Anlaß gaben. Er führt mehrere Beispiele auf, wo seiner Meinung nach der eine dieser bildenden Stoffe verschwindet; z. B. in den Salzen, welche aus Blei mit Essig und aus Queckſilber mit Scheidewasser entstehen, sei wohl noch Blei und Queckſilber als Bestandtheil enthalten, aber die Säuren seien durch die Vereinigung vernichtet, und nicht mehr in dem Salze enthalten. Acetum in plumbo soluto non manet ibi acetum, non separatur inde iterum ut acetum. Sed plumbum inde reductum iterum plumbum est. Spiritus nitri solvit mercurium: mercurius inde reductus est prorsus idem. At spiritus nitri rursum separatus inde neutiquam est spiritus nitri, qualis ante fuerat. Hinc ex universis commune est, quod assiduo plurima ex acidis his pereant.

In der zunächst folgenden Zeit finden wir einen Stillstand in der Behandlung der Frage über die Constitution der Salze. Stahl's Ansicht wurde von seinen Anhängern angenommen, und bis zu dem Sturze des phlogistischen Systemes wird sie in den vorzüglichsten Lehrbüchern vorgetragen; es ändert sich nichts Wesentliches darin. Mit dem Aufkommen der antiphlogistischen Theorie tritt jene Ansicht ganz still ab. Dagegen erhebt sich schon früher eine andere Discussion über die

Constitution der Metallsalze, welche mit allen späteren Behandlungen der Salztheorie im engsten Zusammenhange steht.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Wir haben Stahl's Meinung eben in der Beziehung mitgetheilt, was man als die letzten Bestandtheile der Mittelsalze anzusehen habe. Mit dieser im Einklange äußert sich Stahl aber auch noch über die näheren Bestandtheile der Mittelsalze, und als diese nimmt er Säure und irgend einen andern Stoff an. Er spricht von dem sauren und dem laugensalzigen Grundwesen in den Neutralsalzen, und sieht oft ganz davon ab, daß jene beiden nach ihm einerlei Elementarbestandtheile haben, die somit auch dem Producte aus ihnen zukommen. In den metallischen Salzen aber nimmt er als nähere Bestandtheile die Säure und das Metall an.

Ansicht, daß die Metallsalze aus Säure und Metall bestehen.

Ob ein Metall sich als solches, oder verändert, mit Säure verbinde, darüber wurden sehr verschiedenartige Ansichten geäußert.

Geber in der oben (Seite 63) besprochenen Schrift: Testamentum, sagt von den Metallen ausdrücklich, daß aus ihnen Salze entstehen, wenn sie vorher in Kalke verwandelt worden sind. Ex metallis fiunt sales post ipsorum calcinationem. Ob das Salz das Metall noch in sich enthält, darüber äußert er sich nicht. Die Ungewißheit in letzterer Beziehung ist es, welche die wahre Ansicht der lange Zeit nach ihm folgenden Chemiker nicht recht verstehen läßt; wir sahen bereits im II. Theile, Seite 342 ff., daß längere Zeit die Chemiker noch gar nicht darüber einig waren, ob eine Substanz, welche eine Verbindung bildet, in dieser noch ganz enthalten ist, daß viele der Ansicht waren, jede Bildung einer Verbindung sei die Schaffung eines neuen Körpers, jede Ausscheidung eines Bestandtheils die Erzeugung einer vorher nicht da gewesenen Substanz. Bis dieses nachgewiesen war, konnte keine Forschung darüber versucht werden, in welcher Gestalt ein bestimmter Stoff in einer Verbindung enthalten sei, ob isolirt als näherer Bestandtheil, oder verändert. Wenn somit schon Norton und später van Helmont (II. Theil, Seite 344) zu beweisen suchten, daß die Metalle noch unverändert in ihren Auflösungen enthalten sind, so ist hierin nur der Gedanke anzunehmen, daß sie die Beständigkeit gewisser Stoffe anerkannten, welche sie selbst noch in Verbindungen mit allen wesentlichen Eigenschaften enthalten sein läßt, nicht aber ein Ausspruch, daß ein Metall als solches, und nicht etwa verkalkt, sich mit Säuren verbinde.

Ansicht, daß die Metallsalze aus Säure und Metall bestehen.

Die nächste Folge der Anerkennung der richtigen Lehre, daß die Metalle in ihren Auflösungen noch unverändert enthalten seien, war indeß die unrichtige Annahme, daß sich ein Metall unverändert, in seinem metallischen Zustande, mit Säuren vereinige. So betrachtete Glauber in seinen novis furnis philosophicis (1648) die Antimonbutter als eine Verbindung von metallischem Antimon mit Salzsäure und nannte sie einen spiritus salis, darin der regulus antimonii solviret sei; ebenso betrachteten Lemery und Boerhave die Metallsalze als aus unmittelbarer Vereinigung des Metalls mit Säure hervorgehend, und die dabei stattfindende Effervescenz als etwas ganz Unwesentliches. Der Erste aber, welcher ausdrücklich behauptete, daß ein Metall nur als Regulus, und nicht verkalcht, sich mit Säure vereinige, war Stahl, in seinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure« (1718).

Stahl.

Stahl handelt hier unter anderen davon, daß das Phlogiston von dem gemeinen Schwefel sehr verschieden sei, obgleich Frühere das verbrennliche Princip im Allgemeinen als Schwefel bezeichnet hätten; er führt den Beweis damit, daß er zeigt, man könne Substanzen mit Phlogiston verbinden, die der Vereinigung mit Schwefel nicht fähig seien, wie z. B. Metallkalke. Weiter verhalten sich nach ihm geschwefelte Substanzen ganz anders als brennstoffhaltige; Metalle, die ihres Phlogistons beraubt seien, werden nicht von Säure angegriffen; füge man das Phlogiston dem Metallkalke zu und mache reguliniſches Metall daraus, so vereinige sich dies vollkommen mit Säuren; schwefelhaltiges Metall aber thue dies nicht (weil der Schwefel nicht mit Phlogiston identisch sei), sondern das Metall werde aufgelöst und der Schwefel bleibe zurück. »Denn gleichwie keine Eisen- oder recht ausgebrannte Kupferasche, oder Crocus (Eisenoxyd), oder rechte Spießglanzasche, so wenig auch selbst ein recht helles vitrum vom Spießglanz, auch Bleiglätte und Zinnasche, gemeinen Schwefel mehr an oder in sich nimmt; also, wenn man hingegen einen Kupferkies wohl klein reibt, und ein gutes Scheidewasser darüber gießt, so löset es nicht allein das Metall auf, und vom Schwefel ab, sondern auch mit solcher Heftigkeit, daß man wohl Verdruß davon haben kann, daß es mit gewaltigen Dünsten den subtilesten Spiritus austreibt, oder wohl gar überläuft. Da doch das Scheidewasser einen Eisen-crocum, dessen verbrennliches Wesen ausgejagt ist, nicht im geringsten angreift. Ein Gleiches erweiset sich an dem Spießglanze, dessen reguliniſchen Theil das scharfe Salzwesen im

Mercurio sublimato begierigſt anfällt, daß auch ſo ſtracks im Kalten, wenn man unter 4 Theile Mercurii sublimati einen Theil klares Spießglanzpulver reibt, es in der Arbeit und unter der Hand naß und breiweich wird und darauf im butyro überfährt, der Schwefel aber mit dem erledigten Queckſilber zu Zinnober wird; desgleichen es an einem recht ausgebrannten Calce oder am Antimonio diaphoretico wohl bleiben läßt. Woraus alſo genugſam erhellet, daß der Schwefel dieſe Metalle weder halb, noch ganz habe machen können« (d. h. ſie nicht reguliniſch habe machen können). Und dieſe Anſicht, daß ſich die Säuren nur mit reguliniſchen, nicht mit verkalkten Metallen vereinigen, vertheidigte er noch in ſeiner 1723 erſchienenen Schrift: »Ausführliche Betrachtung und zulänglicher Beweis von den Salzen u. ſ. w.«, wo er geradezu den Gehalt an Phlogiſton (die Metallicität) als die Bedingung hinſtellt, daß eine Vereinigung mit Säuren ſtatthaben könne. »Es bleibt doch wahr,« ſagt er hier, »daß das Scheidewaſſer keinen wahren Kalch; weder von Eiſen, noch Kupfer, noch Zinn, noch regulo antimonii, woraus das brennliche Weſen recht völlig ausgebrannt iſt, angreift,« und ſpäter: »Es möchte wohl die allererſte Frage ſtattfinden, auf was vor Grund alle dergleichen Aetzwaſſer« (Säuren) »ihren Angriff überhaupt verrichten. — — Solches habe ich nun bereits eben berührt, daß es nehmlich durch das in den Metallen offenbarliche verbrennliche Weſen« (Phlogiſton) »geſchehe.«

Anſicht, daß die Metallſalze aus Säure und Metall beſtehen. Stahl.

So wurde durch Stahl die Anſicht in die Wiſſenſchaft eingeführt, daß in den metalliſchen Auflöſungen und Salzen die Säure einerſeits und das reguliniſche Metall andererſeits die näheren Beſtandtheile ſeien. Die auf ihn folgenden Chemiker nahmen ſie alle an, in G. F. Rouelle's Abhandlung über die Neutralſalze von 1754 z. B. werden der Sublimat und das Calomel als Verbindungen von Salzſäure mit metalliſchem Queckſilber betrachtet, und die Zuſammenſetzung aller Metallſalze wurde in dieſer Art ſich vorgeſtellt.

Bergman war es, der zuerſt dieſer Anſicht entgegentrat; er bekämpfte ſie nicht durch eine beſondere Arbeit, aber an vielen Stellen ſeiner Schriften betrachtete er es, auf experimentelle Beweiſe geſtützt, als unzweifelhaft, daß ſich die Säuren nicht mit den reguliniſchen, ſondern nur mit den verkalkten Metallen zu Salzen vereinigen. Hierdurch erhielt die Lehre von den Salzen in dem phlogiſtiſchen Syſteme eine große Ein-

Bergman.

Ansichten über die Constitution der Salze.

fachheit. Viele unter den letzten Anhängern dieses Systemes betrachteten die größere Zahl der Säuren, die Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure u. s. w. als chemisch unzerlegbare Substanzen (nur die vegetabilischen Säuren und sehr wenige unorganische, wie die schweflige Säure z. B., galten als zusammengesetzt), ebenso die Alkalien und Erden und die Metallkalke. Die meisten Salze konnten somit als Vereinigungen zweier chemisch einfachen Körper, einer Säure und einer Basis, angesehen werden.

Lavoisier.

Dieser letztere Satz wurde durch Lavoisier's Arbeiten umgestoßen, welcher in den Metallkalken und Säuren zusammengesetzte, sauerstoffhaltige Körper erkannte; doch bestätigte er Bergman's Ansicht insofern, daß sich auch nach ihm die Metalle nur verkalkt mit Säuren zu Salzen vereinigen. Lavoisier behandelte diesen Gegenstand hauptsächlich in einer Abhandlung »über die Lösung von Metallen in Säuren«, welche in den (1785 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie enthalten ist. Er zeigte hier, daß ein Metall stets mit Sauerstoff vereinigt sein muß, um sich in einer Säure lösen zu können, und daß das Metall sich bei der Auflösung in Säure entweder auf Kosten des Sauerstoffgehalts des Wassers, oder der Säure selbst, oxydirt.

In dem Anfange des antiphlogistischen Systemes hatte man nun zwei Reihen von Salzen, Verbindungen von Säuren mit zerlegbaren Basen (Metalloxyden) einerseits und Verbindungen von Säuren mit unzerlegbaren Basen (Alkalien und Erden) andererseits. Doch sprach schon Lavoisier in seinem Traité élémentaire de chymie (1789) aus, daß der gemeinschaftliche Gehalt an Sauerstoff in der Basis und in der Säure das Band zu sein scheine, was diese Bestandtheile zu Metallsalzen vereinige, und daß somit auch vielleicht die unzerlegte Basis in der andern Reihe von Salzen sauerstoffhaltig sein möge (vergl. Seite 57). Wir haben oben in der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Alkalien gesehen, wie diese Vermuthung Lavoisier's sich durch Davy's Entdeckung (1807), daß die Alkalien und Erden wirklich Oxyde sind, glänzend bestätigte.

Zu dieser Zeit schien es also ausgemacht, daß alle Salze Verbindungen zweier oxydirten Stoffe seien, nur die Ammoniaksalze wurden damals als Ausnahmen betrachtet; bald aber kamen neue Forschungen, welche darthaten, daß die so mühsam gewonnene Ansicht über eine gleichartige

Constitution aller Salze der Natur doch nicht entspreche und abgeändert werden müsse. Der Arbeiten, welche dies darthaten, habe ich schon oben bei der Geschichte der Ansichten über die Constitution der Säuren (Seite 18) erwähnt; die Untersuchungen, welche die Reform der Lavoisier'schen Ansicht über die Zusammensetzung der Säuren herbeiführten, übten einen gleichen Einfluß auf die Theorie der Zusammensetzung der Salze aus. Diese Forschungen betrafen zunächst die sogenannten salzsauren Salze; Gay-Lussac und Thénard zeigten 1809, daß die möglichst wasserfrei dargestellte Salzsäure sich nicht geradezu mit Oxyden zu Salzen vereinigt, sondern daß hierbei immer so viel Wasser sich abscheidet, daß der ganze Sauerstoffgehalt des Oxydes darin enthalten ist; daß man in den sogenannten salzsauren Salzen ebenso wenig, wie in dem salzsauren Gase, Sauerstoff als Bestandtheil nachweisen kann. H. Davy sprach 1810 die Ansicht aus, daß die sogenannten salzsauren Salze sauerstofffreie Verbindungen eines unzerlegbaren Körpers, des Chlors, mit Metallen seien, und gab so Anlaß zu der Trennung aller Salze in zwei große Gruppen, sauerstoffhaltige und sauerstofffreie; der Mangel an Uebereinstimmung, welcher hierdurch für die Constitution anscheinend vollkommen analoger Substanzen herbeigeführt wurde, ließ viele Chemiker indeß sich weigern, Davy's Ansicht beizutreten. Es zogen diese vor, consequent alle Salze als aus der Vereinigung zweier Sauerstoffverbindungen entstehend zu betrachten, und das salzsaure Gas als ein Hydrat der hypothetisch wasserfreien Salzsäure, das bei der Bildung salzsaurer Salze aus salzsaurem Gase und Oxyden sich abscheidende Wasser als aus der Säure austretendes Hydratwasser, nicht als durch den Sauerstoffgehalt des Oxydes erzeugtes, anzusehen. Doch gaben Gay-Lussac und Thénard, welche noch 1811 sich für Beibehaltung dieser modificirten, die Zusammensetzung der Salze unter Einem Gesichtspunkte zu betrachten gestattenden, Ansicht über die Salzsäure ausgesprochen hatten, schon das folgende Jahr der Davy'schen Theorie den Vorzug, wonach das salzsaure Gas, wie die sogenannten salzsauren Salze, sauerstofffreie Verbindungen sind. Bald mehrten sich die Beweise für die Existenz sauerstofffreier Salze; die Verbindungen des Jods mit Metallen wurden durch Gay-Lussac 1814 bekannt, hauptsächlich aber trugen die Untersuchungen desselben Gelehrten über die aus Cyan und Metallen gebildeten Salze (1815) dazu bei, alle Zweifel darüber zu beseitigen, daß Sauerstoffgehalt keine nothwendige Bedingung

Ansichten über die Constitution der Salze.

H. Davy.

Ansichten über die Constitution der Salze.

dafür ist, wenn ein Körper alle Eigenschaften haben soll, welche man den Salzen beilegt.

Nach dem Uebertritte Berzelius', welcher die ältere Ansicht über den Sauerstoffgehalt aller Salze am längsten vertheidigt hat, zu der neuen Lehre (um 1820) wurden von diesem Chemiker die verschiedenen Salze nun genauer eingetheilt. Als große Abtheilungen standen sich die sauerstoffreien und sauerstoffhaltigen Salze gegenüber; für die ersteren waren damals bereits mehrere Klassen, die Chlor-, Jod-, Cyansalze, bekannt; eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Körpern entdeckte Berzelius in den Schwefelsalzen. Er wies bereits 1821 darauf hin, daß sich die Verbindungen von Schwefel mit den Metallen der Alkalien und Erden zu anderen Schwefelmetallen verhalten, wie Oxyde zu mehr sauren Körpern, und daß die aus jenen beiden entstehenden zusammengesetzteren Verbindungen mit Salzen verglichen werden können. Ausführlicher untersuchte er diesen Gegenstand in einer besonderen Abhandlung über die Schwefelsalze 1825, und wies nach, daß eine den Sauerstoffsalzen analoge Klasse von Verbindungen existire, welche nur darin von jenen abweichen, daß sie Schwefel enthalten, wo jene Sauerstoff. Damals auch gab er die noch immer herrschende Eintheilung der Salze in Haloidsalze, welche aus einem dem Chlor ähnlichen Körper und einem Metalle bestehen, und in Amphidsalze, welche zwei Verbindungen zu näheren Bestandtheilen haben, in denen ein gemeinsames Element, Sauerstoff oder Schwefel, enthalten ist. Zugleich sprach er hier aus, daß der Begriff Salz nicht auf die Zusammensetzung zu basiren sei, sondern darauf, daß alle darunter gehörige Substanzen chemische Indifferenz zeigen.

Man kam somit davon wieder ab, was durch so viele und mühsame Untersuchungen um 1808 endlich erreicht zu sein schien, den Begriff Salz nach der Zusammensetzung mit Bestimmtheit definiren zu können. Mehrere Chemiker gaben dieses auch jetzt noch nicht auf, und suchten den Charakter des Salzes auf Eine bestimmte Art der Zusammensetzung zurückzuführen, so viele Schwierigkeiten dieser Versuch auch wegen des so verschiedenen Gehaltes der verschiedenen Salze an wichtigen Bestandtheilen haben mußte.

Ein Versuch, dessen wir hier nur in seiner frühesten Entwicklung erwähnen können, weil seine Prüfung die gegenwärtigen Chemiker noch beschäftigt, war in dieser Beziehung gemacht, allein, schon bei seiner Auf-

stellung wenig beachtet, längere Zeit fast vergessen geblieben. Dieser Versuch bestand darin, alle Salze als den Haloidsalzen ähnlich zusammengesetzt anzusehen; indirect sprach ihn H. Davy aus, in seiner ganzen Bedeutung ihn erkennend Dulong.

Ansichten über die Constitution der Salze.

Dulong.

Ich habe oben bei Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Säuren (Seite 18 ff.) bereits berichtet, wie Davy dazu geführt wurde, in mehreren sauerstoffhaltigen Salzen den Sauerstoff nicht als auf Säure und Basis vertheilt anzusehen, in ihnen nicht Säure und Oxyd als nähere Bestandtheile anzunehmen, sondern das Metall selbst als einen der näheren Bestandtheile zu betrachten. Ich habe da schon bemerkt, daß mir in Davy's Arbeiten keine Rechtfertigung für die Meinung zu liegen scheint, daß er bereits in den Sauerstoffsalzen ein Metall einerseits und einen zusammengesetzten, sauerstoffhaltigen Körper andererseits als nähere Bestandtheile angenommen habe, welcher letztere zusammengesetzte Körper sich doch wie ein einfacher, wie Chlor z. B., verhalte. Ich habe dort angeführt, daß Dulong zuerst (1816) diese Ansicht bestimmt ausgesprochen hat, und wie seine fruchtbare Idee von den ihm zunächst stehenden Chemikern verkannt und vernachlässigt wurde. Mit welchem Erfolge sie in unserer Zeit wieder vertheidigt worden ist, mit welchem Rechte sie darauf hin bestritten wird, daß sie gesuchten Analogien allerdings keine Stütze bietet, während ihr ziemlich allgemein eingeräumt wird, daß sie die deutlichst ausgesprochenen Analogien unter den verschiedenen Salzen in Einer Art der Zusammensetzung gut repräsentirt, — darüber zu handeln, ist hier nicht der Ort.

Ein anderer Versuch, dessen Discussion die Chemiker weniger beschäftigte, weil er den gordischen Knoten der Salztheorie eher zerschneiden als lösen wollte, wurde von Boullay dem jüngeren 1827 gemacht. In demselben Jahre, kurz vor Boullay, zeigte Bonsdorff, daß sich verschiedene Chlormetalle in der Art mit einander vereinigen können, daß sich das eine als eine Säure, das andere als eine Basis betrachten läßt; so sah er das Quecksilberchlorid als einen säureartigen, das Chlorkalium als einen basisartigen Körper an, durch deren Vereinigung eine salzartige Verbindung entstehe. Boullay, welcher bald darauf ähnliche Verbindungen zwischen Jodmetallen beschrieb, entwickelte dieselben Ansichten bestimmter, und betrachtete geradezu die Verbindung eines sogenannten salzbildenden Körpers mit einem Metalle nicht als ein Salz, sondern als

Boullay.

Ansichten über die Constitution der Salze. Boullay.

eine Säure oder eine Basis; erst durch das Zusammentreten zweier solcher Verbindungen entstehe ein Salz. Jedes Salz habe zwei zusammengesetzte Körper als nähere Bestandtheile; diese letzten können Oxyde oder Chloride oder Jodide sein. — Die Aufstellung dieser Ansicht blieb ohne Einfluß auf die Wissenschaft; fast alle Chemiker sahen ein, daß die Natur die Analogien macht und nicht der Chemiker; daß man nicht sagen kann: zwei Körper sind analog, wenn wir ihnen analoge Formeln geben, und im andern Falle sind sie nicht analog, wären sie sich auch noch so ähnlich, sondern daß die Aufgabe ist, für die Substanzen, welche die deutlichst ausgesprochene Analogie haben, diese in einer Analogie der Formeln auszudrücken.

Allgemeine Betrachtungen.

Die eben erwähnte theoretische Ansicht hinsichtlich der Constitution der Salze ist die letzte, über welche wir in dieser Geschichte zu berichten haben; die historische Betrachtung, wie sich die Begriffe Säure, Alkali, Salz entwickelten, können wir hier schließen.

Wie verschiedenartig sind die Ansichten, die man über jede dieser Klassen von Körpern gehegt hat. Mit welcher Selbstzufriedenheit wurden diese Ansichten ausgesprochen; wie gut erklärten viele von ihnen alle zur Zeit ihrer Aufstellung bekannten Thatsachen; wie oft schien sogar ihre Naturgemäßheit dadurch bestätigt zu sein, daß sie das Statthaben von Thatsachen voraussagten, deren directer Nachweis bei dem damaligen Zustande der Wissenschaft noch nicht möglich war, und der später bei vervollkommneteren Hülfsmitteln wirklich geführt wurde. Es gehört ein ausgebreiteteres Bekanntsein mit den vorzüglichsten Schriften Einer Periode, eine speciellere Einsicht in die Eigenthümlichkeiten Einer Zeit, als durch die Bruchstücke, die eine historische Arbeit wie die vorliegende bieten darf, vermittelt werden kann, — es gehört ein vollkommenes Lossagen und Vergessen von Allem, was nach einer solchen Zeit gearbeitet und gefunden wurde, dazu, daß man sich eine richtige Vorstellung davon machen kann, mit welcher Sicherheit man so oft über die wichtigsten theoretischen Fragen vollkommen im Reinen zu sein glaubte.

Und stets wechselte mit einer solchen vermeintlichen Sicherheit ein völliger Umsturz der bisher gehegten Ansichten; mit dem schnellern Vor-

anschreiten der Wissenschaft wächst in sehr vielen Fällen nicht die Sicherheit der Erklärungen, wohl aber die Zahl der sich bekämpfenden und ersetzenden Theorien.

Sind wir der Wahrheit in Bezug auf einige der theoretischen Fragen, die wir in dem Vorstehenden behandelt haben, jetzt wirklich viel näher gekommen, als es unsere Vorgänger vor hundert, vor hundertfunfzig Jahren waren? Ihre Ansichten sind durch die Späteren als falsch erwiesen worden, aber um wie viel sind diese mit ihren neueren Ansichten der Wahrheit näher gerückt und wie weit sind sie noch davon entfernt? Wenn der Maßstab der Annäherung an die Wahrheit sich danach mißt, inwiefern die Erklärungen den bekannten Thatsachen entsprechend sind, so waren viele der früheren Ansichten der Wahrheit so entsprechend, wie unsere jetzigen. Und den wievielsten Theil der Thatsachen, die noch erforscht werden können, wissen wir denn? bilden nicht vielleicht die uns bekannten nur einen sehr kleinen Theil davon, und was ist in diesem Falle das Verhältniß unserer Theorien zu der Wahrheit?

Diese Betrachtungen können kein Hinderniß in den Weg legen, in dem Aufsuchen der Wahrheit voranzuschreiten. Sei es viel, sei es wenig, um was wir uns ihr nähern, genug, daß wir streben, ihr näher zu kommen, und daß jede Berichtigung einer irrthümlichen Ansicht wenigstens eine Entfernung von ihr beseitigt. Diese Betrachtungen machen nicht muthlos, wohl aber geht aus ihnen hervor, daß das Stillstehen bei veralteten Ansichten ebenso nutzlos ist, als das taumelnde Verfolgen jedes sich neu eröffnenden Weges; daß die Mißachtung früherer Ansichten, an welches unsere Zeit so gewöhnt ist, sich selbst straft, denn die Würdigung der früheren Arbeiten, an welche die kommende Generation von der jetzigen gewöhnt wird, bedingt diejenige, welche die erstere den Leistungen der letztern zukommen lassen wird. Die Ansichten, welche jetzt herrschen, werden vielleicht verhältnißmäßig früh veraltet sein; mögen sie wenigstens in einer spätern Geschichte als solche dastehen, welche die Vorarbeiten der Früheren nicht mißachteten und so auf eine gleiche Rücksicht Anspruch machen können.

Die rein empirischen Forschungen aus früherer Zeit unterliegen einer solchen Mißachtung weniger, als die mit der Aufstellung theoretischer Ansichten verknüpften. Der Grund davon ist leicht einzusehen. Eine gelungene empirische Arbeit giebt über etwas vorher noch nicht Bekanntes

Allgemeine Betrachtungen.

Aufschluß, oder sie berichtigt einen Irrthum, oder sie bestätigt eine Wahrheit. In allen diesen Fällen liegt ihre Nützlichkeit offen da; noch lange nachher, wenn viele andere Arbeiten über denselben Gegenstand hinzugekommen sind, wird von ihr anerkannt, daß sie zu der empirischen Erkenntniß ihres Gegenstandes beigetragen hat.

Anders mit theoretischen Forschungen. Die empirische Kenntniß eines Gegenstandes ist eine historische Aufzählung der Resultate, welche die Arbeiten über ihn ergeben haben; eine theoretische Ansicht aber kann keine Zusammenfassung allmälig sich folgender Ideen sein, sondern sie soll aus sich heraus, in allen ihren Theilen gleichzeitig, die Thatsachen erklären. Deßhalb sehen wir gerade in theoretischen Fragen die früheren Leistungen so wenig beachtet; es ist für sie kein Platz in den neuen, außer, wo sie mit diesen übereinstimmen. Bei dem Voranschreiten der Wissenschaft, welches in berichtigten und somit veränderten theoretischen Ansichten sich ausspricht, kann dies aber immer nur verhältnißmäßig selten der Fall sein.

Und doch ist die heutige Methode des theoretischen Forschens von der frühern gar nicht so sehr verschieden, daß sie mit Mißachtung auf diese hinabzublicken habe. Gerade in Betreff der theoretischen Ansichten über Säuren, Alkalien und Salze können wir die Uebereinstimmung des Theoretisirens in früherer und in neuerer Zeit recht deutlich wahrnehmen.

Wenn man es unbedingt für wahr halten dürfte, daß es sehr für die Wahrscheinlichkeit einer Ansicht spricht, wenn sie sich unter den verschiedensten Umständen, in den widersprechendsten Meinungen immer wiederfindet, so wäre die Ansicht für wohl begründet zu halten, daß Analogie der Eigenschaften eine Analogie in der Zusammensetzung anzeigt. Daran halten jetzt noch die Chemiker fest, und ihre Vorgänger vor mehreren Jahrhunderten hatten schon dieselbe Ansicht. Man sieht es als crasse Irrthümer an, daß man in Allem, was ätzend und kaustisch wirkt, ein Kausticum, in allen alkalischen Substanzen ein Primitivalkali, in allen Salzen ein Ursalz, in allen Säuren ein acidum universale annahm, und man hatte sicher damals sehr Unrecht, alle analogen Körper nur als Varietäten Einer Substanz zu betrachten. Allein die geistige Richtung, welche die sauren Eigenschaften aller Säuren dem gemeinsamen Gehalte an einem sauren Principe zuschrieb, ist dieselbe, wie die, welche später den gemeinsamen Sauerstoffgehalt als die

Ursache davon gelten ließ, da man den letztern in mehreren Fällen ebenso wenig empirisch nachweisen konnte, wie man zu jener Zeit das acidum universale wirklich als Bestandtheil der Säuren darzuthun vermochte. Diese Ansicht war für den damaligen Zustand der empirischen Kenntnisse eine sehr genügende, indem sie gemeinsame Eigenschaften durch gemeinsamen Gehalt an Einem Bestandtheile erklärte, und es steht dahin, ob die Nachwelt auf sie mit viel geringerer Achtung zurückblicken wird, als auf einzelne spätere, wo entgegengesetzte Eigenschaften von gemeinsamem Gehalte an demselben Bestandtheile abgeleitet und durch ihn erklärt werden.

Jene Richtung, gleichartige Eigenschaften aus einem Gehalte an demselben Bestandtheile zu erklären, diesen als die Ursache jener anzusehen, die Classification ähnlicher Substanzen auf Gleichartigkeit in der Zusammensetzung zu gründen, ist die in der chemischen Theorie seit Jahrhunderten herrschende und unverändert gebliebene. Anwendungen jener Richtung, nicht jene Richtung selbst, wurden umgestoßen oder angegriffen, wenn an die Stelle der Primitivsäure als säurenden Principes der Sauerstoff gestellt wurde, und an die Stelle dieses der Wasserstoff zu stellen gesucht wird. Hielt es gleich oft schwer, jene Richtung durch die Hindernisse, welche unerwartete empirische Entdeckungen aufthürmten, hindurch zu führen, so wurde es doch versucht, und darin, inwiefern sie ein Gelingen dieses Versuches einschließen, erkennt man noch jetzt den Maßstab der Stabilität der wichtigsten theoretischen Ansichten. Allerdings kamen Fälle vor, wo sich die Schwierigkeiten so zu häufen schienen, daß die ausgezeichnetsten Führer jener Richtung sie momentan aufgaben, und die Analogie in den Eigenschaften als unzusammenhängend mit der Analogie in der chemischen Constitution betrachteten, allein schnell wurde die alte Richtung doch wieder von Anderen eingeschlagen, bald auch wieder von jenen selbst betreten, wenn auch nicht gerade an der Stelle, wo sie sie für einen Augenblick verlassen hatten.

So stellt sich ein ziemliches Gleichbleiben in der Richtung heraus, welche die theoretische Forschung seit längerer Zeit verfolgt, und das jetzige Streben ist dem frühern verwandter und kann aus der Vergleichung mit ihm mehr Nutzen ziehen, als gewöhnlich zugegeben wird. In der Geschichte der in dem Vorhergehenden behandelten Gegenstände zeigt sich dies allerdings deutlicher, als bei mehreren anderen theoretischen Fragen;

Allgemeine Betrachtungen.

daß aber auch bei denen, die meist als solche hingestellt werden, wo die Auffassung und Behandlung am öftesten gewechselt habe, sich ein sehr lange anhaltendes Verfolgen eines und desselben Grundgedankens, der in den verschiedensten Formen ausgesprochen wird, zeigt, kann uns die Geschichte der Ansichten über die Verbrennung lehren, zu welcher wir jetzt übergehen wollen.

Metalle; Verkalkung; Verbrennung.

Einleitung.

Es hat besondere Schwierigkeiten, zu entwickeln, wie sich unsere heutigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung ausgebildet haben, welche irrigeren Meinungen vorhergehen und durchgearbeitet werden mußten, ehe sich die heutige Lehre consolidiren konnte. In diesem Abschnitte der Geschichte der Chemie tritt stärker als in irgend einem andern hervor, daß die Ausbildung einer Lehre fast nie in Einer Richtung stattfindet, daß die Aufklärung über einen Gegenstand nie von nur Einer Seite herkommt. In einer Berichterstattung kann man zu Einer Zeit immer nur Eine Richtung beschreiben, nach welcher die Ausbildung einer Ansicht vor sich geht; man kann zu Einer Zeit nur von Einer Erhellung sprechen, welche einer Ansicht zu Theil wird. In Wirklichkeit aber bildet sich eine theoretische Lehre, wenn auch oft zunächst nur einseitig aufgestellt, allseitig aus; sie kommt dadurch nach allen Seiten mit Gegenständen in Berührung, und die Wahrnehmungen, die sich da ergeben, modificiren die erste Theorie. In Wirklichkeit erhält eine jede einzelne theoretische Ansicht Licht von jedem Theile der Wissenschaft, der selbst heller wird, wenn auch die Ansicht zuerst nur in einer einseitigen Beleuchtung hingestellt wurde. Wird aber auch eine Ansicht gegen das Licht, welches ein anderer später aufgeklärter Gegenstand auf sie wirft und welches sie oft ganz anders als früher erscheinen läßt, noch so sorgfältig zu decken gesucht, so dringt dieses zuletzt doch durch, läßt die Mängel der Ansicht erblicken und giebt zu der Aufstellung einer neuen, die von jeder Seite beleuchtet genüge, Anlaß. Da aber die Geschichtschreibung zu Einer Zeit immer nur angeben kann, wie von Einer Seite Helligkeit sich verbreitete, da sie nachher zurückgehen muß, um nachzuholen, welches Licht indeß von einer andern Seite ausgestrahlt worden ist, so sind Sprünge in der Darstellung, öfteres Abbrechen und Wiederanknüpfen des Fadens der Berichterstattung über dieselbe Richtung, nicht zu vermeiden.

Einleitung.

Ich muß diese Bemerkungen hier voranschicken, weil in diesem Abschnitte mehr, als in jedem andern, solche oft plötzliche Uebergänge von einem Gegenstande auf den andern nicht zu vermeiden sind. Die Lehre von der Verbrennung wird hauptsächlich an der Lehre von der Verkalkung der Metalle studirt; über diese kann nicht gesprochen werden, ohne die Constitution der Metalle mit in das Bereich der Betrachtung zu ziehen. Die Untersuchung dieses Gegenstandes steht wiederum in dem engsten Zusammenhange mit den Ansichten über die Definition der Metalle, ihre Eintheilung, Entstehung u. s. w. Die Betrachtung der Lehre von der Verbrennung und Verkalkung macht andererseits die Berücksichtigung der verschiedenartigen Vorstellungen über Feuermaterie und ihre Eigenschaften nothwendig; Alles, was die Luft bei der Verbrennung bewirkt, bleibt lange Zeit unbeachtet und wird dann plötzlich zu einem der wichtigsten Anhaltspunkte, an welchem sich unsere heutige Ansicht ausbildet. Alles, was in dieser Beziehung zur Erkenntniß der Verkalkung und Verbrennung und der Constitution der Metalle beitrug, ist hier zusammenzustellen, und wie hier oft unerwartet für Viele ein Gegenstand für diese Lehre Bedeutung gewann, der bisher vernachlässigt war, so müssen wir auch hier oft plötzlich die Berichterstattung über Eine Richtung abbrechen, und die Geschichte eines andern Gegenstandes von seinem Anfange an erst nachholen, ehe wir seinen Einfluß auf die erstere Richtung begreifen können. So wurden die Gewichtsverhältnisse bei der Verbrennung im Allgemeinen, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung namentlich, bis vor verhältnißmäßig kurzer Zeit nur wenig beachtet; das Licht, welches diese Erscheinungen auf die Verbrennungstheorie werfen, wurde lange gleichsam geflissentlich abgehalten, bis es endlich durchdrang und die Unzulänglichkeit der bisherigen Ansicht klar machte.

Bei einer solchen Menge von verschiedenartigen Gegenständen, die hier aufzunehmen sind, kann somit die Berichterstattung nicht einen ununterbrochenen, stetigen Fortgang nehmen, so sehr ich auch gestrebt habe, alles nicht Nothwendige hier wegzulassen, wie denn die Geschichte der Entdeckung des Sauerstoffs, der Zusammensetzung des Wassers u. a. besonderen Abschnitten vorbehalten bleibt, und wie denn natürlich die Ansichten über die Verbrennung hier vorzugsweise so mitgetheilt werden, insofern sie die Chemie berühren, weniger in ihrer allgemeinen physikalischen Auffassung. Jene Entdeckungen, wenn sie gleich auf die Verbren-

nungstheorie den wichtigsten Einfluß ausübten, lassen sich doch besser ab- Einleitung.
sondern, als alles Andere, was sonst in diesem Abschnitte Besprechung verlangt. Daß aber die Berichterstattung über einen und denselben Gegenstand hier oft nur nach längeren Unterbrechungen sich fortsetzt, ist unvermeidlich; es scheint mir deßhalb angemessen, am Ende des Abschnittes eine kurze Zusammenstellung für jede einzelne der wichtigeren Lehren zu geben, mit Verweisung auf die vorhergehende weitläufigere Darlegung.

Allmäliges Bekanntwerden der verschiedenen Metalle.

Was die Kenntnisse der älteren Völker über die Metalle betrifft, so herrscht darüber eine gewisse Unsicherheit, welche darin begründet ist, daß von ihren Schriftstellern metallische Substanzen ohne genauere Angabe ihrer Eigenschaften genannt werden. Man hat für die verschiedenen Worte, welche dafür von den hebräischen Schriftstellern z. B. gebraucht werden, in den Uebersetzungen Namen der bekannteren Metalle substituirt, allein ob diese Metalle selbst von jenen Schriftstellern gemeint waren, ist oft sehr zweifelhaft, um so mehr, da in verhältnißmäßig viel späterer Zeit, bei griechischen und römischen Schriftstellern, metallische Substanzen nicht allein mit einem Worte bezeichnet, sondern auch ihren Eigenschaften nach beschrieben sind, für welche wir deßungeachtet jetzt nicht bestimmt angeben können, was sie eigentlich waren. Wenn also in den Uebersetzungen der Bücher des alten Testamentes Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn, Blei erwähnt werden, so ist hieraus nicht mit Sicherheit zu entnehmen, daß die Israeliten diese sechs Metalle wirklich gekannt und unterschieden hatten; am wahrscheinlichsten ist dies für die vier ersteren, deren hebräische Namen zum Theil die hervorstechendsten Eigenschaften, die Farbe z. B., bezeichnen. Bei den Griechen und Römern finden wir außer den eben aufgezählten sechs Metallen noch das Quecksilber angeführt; dieselben Metalle waren den arabischen Chemikern vom 8. Jahrhundert und den abendländischen vom 13. Jahrhundert an bekannt. Die Zahl der metallischen Substanzen wuchs jetzt schnell; wir wollen hier eine kurze Uebersicht geben, weniger darüber, wann sich die ersten Spuren einer vereinzelten Kenntniß eines Metalls finden (was der speciellen Geschichte dieser Körper im IV. Theile zukommt), als darüber, wann

Allmäliges Bekanntwerden der verschiedenen Metalle.

die einzelnen Metalle wirklich in den Kreis der chemischen Betrachtungen gezogen wurden. Den obengenannten schon länger bekannten Metallen reiht sich im 15ten Jahrhundert das Antimon an, welches Basilius Valentinus zuerst darstellte; derselbe erwähnt des Wismuths und des Zinks, welche indeß beide erst im 16ten Jahrhundert, das erstere durch Agricola, das zweite durch Paracelsus, als eigenthümliche Metalle bekannter wurden. Der Schwede Brandt wies 1733 das Arsen und 1742 das Kobalt als eigenthümliche Metalle nach, und die Anerkennung des Platins als eines solchen wurde 1741 durch den Engländer Wood veranlaßt. Als ein eigenthümliches Metall unterschied Cronstedt 1751 das Nickel und Scheele 1774 das Mangan; die Brüder d'Elhujart stellten 1783 das Wolfram und Hjelm 1782 das Molybdän dar; Müller von Reichenstein 1782 und Klaproth 1798 entdeckten das Tellur, und der Letztere 1789 auch das Uran. Derselbe wies auch 1795 die Eigenthümlichkeit des Titans nach, welche der Engländer Gregor schon 1789 vermuthet hatte. Das Chrom entdeckte Vauquelin 1797, das Tantal Hatchett 1801 und Ekeberg 1802. Aus den Platinerzen schied Wollaston 1803 das Palladium und 1804 das Rhodium; das Iridium und das Osmium wurden 1803 von mehreren Chemikern gleichzeitig bemerkt, und ihre Eigenthümlichkeit hauptsächlich durch Smithson Tennant erwiesen. Die Metalle der Alkalien entdeckte H. Davy 1807, und die der alkalischen Erden 1808. Als ein eigenthümliches Metall wurde 1818 das Cadmium durch Hermann und Stromeyer nachgewiesen. Von den anderen Erden reducirte Berzelius 1823 das Silicium und 1824 das Zirkonium, Wöhler 1828 das Aluminium, Beryllium und Yttrium, Bussy 1829 das Magnesium; hinsichtlich der Entdeckung besonderer Metalle durch die Nachweisung eigenthümlicher Alkalien und Erden und ihre Reduction vergl. noch Seite 24, 53 und 60 dieses Theils.

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

Es hat auch nicht an vermeintlich eigenthümlichen Metallen gefehlt, welche der unvollkommene Zustand der Chemie oder die mangelhafte Untersuchung als solche hinstellen ließ, und die bald als Verbindungen anderer schon bekannter Stoffe erkannt wurden. So glaubte Monnet 1784 in dem Bleierz von Poullaouen ein neues Metall entdeckt zu haben, welches Saturnit genannt wurde; so hielten Meyer in Stettin 1780 und Bergman 1781 das bei der Auflösung des kaltbrüchigen Eisens zurückbleibende Phosphoreisen für ein eigenes Metall, welches der Erstere als Hydrosiderum

Vermeintliche Entdeckungen neuer Metalle.

oder Wassereisen, der Letztere als Siderum bezeichnete. Hieher gehören auch die früheren unrichtigen Versuche über die Metalle der Alkalien und Erden (vergl. Seite 57 f.). Richter glaubte 1805, in Nickelerzen ein neues Metall gefunden zu haben, welches er Nickolan nannte; allein schon Trommsdorff vermuthete 1807, daß es nur unreines Nickel sei, und Gehlen, Hisinger und Murray zeigten 1808, daß es aus Nickel mit wenigem Kobalt, Eisen und Arsenik bestehe. Der österreichische Professor v. Vest kündigte 1818 ein neues Metall an, das in einem Nickelerz von Schladming in Steyermark vorkomme und welches Sirium oder Vestium genannt wurde; Faraday und Stromeyer erwiesen es 1819 als ein Gemisch von Arsenik, Eisen und Nickel. Gleichfalls 1818 glaubte Lampadius in einem Kobalterz von Topschau in Ungarn ein neues Mineral zu finden, welches er Wodanium nannte und das nach Stromeyer's Untersuchung unreines Nickel war. Trommsdorff erhielt 1820 aus einer käuflichen Schwefelsäure einen Körper, den er für das Oxyd eines neuen, von ihm Erodonium genannten Metalls hielt, und das er nachher als eine mit Eisen und Kupfer verunreinigte Bittererde erkannte; und so ließe sich diese Liste von Irrthümern noch vollständiger geben (vergl. auch die vermeintlichen Entdeckungen neuer Alkalien, Seite 24, und Erden, Seite 53 f., dieses Theils), bis zu dem Donium, welches Richardson 1836 aus einem in der Nähe von Aberdeen vorkommenden Mineral als eigenthümliches Metall abgeschieden zu haben glaubte, dessen vermeintliches Oxyd aber mit Eisen verunreinigte Thonerde war.

Verlassen wir indeß diese irrthümlich für neu entdeckt gehaltenen Metalle, und wenden wir uns zu der genauern Betrachtung der Ansichten über diejenigen unter den oben aufgezählten Körpern, deren Eigenthümlichkeit sich bewährt hat. Diese Substanzen bezeichnen wir jetzt alle als metallische; lange Zeit hindurch wurden indeß nur einige derselben als wahre Metalle betrachtet, und die anderen, welche damals schon bekannt waren, in verschiedener Weise davon unterschieden Wir haben hier einiges Nähere über die Benennung, Definirung und Eintheilung der Metalle anzugeben.

Benennung Metalle.

Die Benennung Metalle rührt, wie Plinius angiebt, aus dem Griechischen her, und erinnert daran, daß das Vorkommen eines Metalls nie vereinzelt ist, sondern daß die Gänge desselben hinter einander, μετ' ἄλλα, gefunden werden. Ubicunque una inventa vena est, sagt er in Beziehung

auf das Vorkommen des Silbers, non procul invenitur alia. Hoc quidem et in omni fere materia (in jeder metallischen nämlich): unde metalla Graeci videntur dixisse.

Definition der Metalle.

Wir finden bei den Alten keine Angabe, welche Eigenschaften die Bedingungen abgeben, daß eine Substanz als eine metallische bezeichnet werden darf. Außer dem Metallglanz scheinen besonders Festigkeit und Dehnbarkeit als die nothwendigen Eigenschaften eines Metalls betrachtet worden zu sein; wenigstens scheint die Flüssigkeit allein dem entgegengestanden zu haben, das Quecksilber zu den Metallen zu zählen. Plinius ist nicht klar darüber, ob er das Quecksilber als ein Metall betrachtet; Isidorus Hispaliensis im 7. Jahrhundert thut es bestimmt nicht. Sieben Metalle kennt er, wovon eins (das Elektrum) nur eine Legirung ist, aber das Quecksilber zählt er nicht dazu. Septem sunt genera metallorum: aurum, argentum, aes, electrum, stannum, plumbum, et quod domat omnia, ferrum. Geber definirt in seiner Summa perfectionis magisterii: Metallum est corpus miscibile, fusibile, et sub malleo ex omni dimensione extendibile. Als Metalle zählt auch er nur Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Zinn und Blei, nicht aber das Quecksilber auf.

Die von Geber angegebenen Kennzeichen der Metalle blieben lange die allein berücksichtigten. Lange Zeit wurde von den Meisten das Quecksilber nicht als Metall anerkannt (doch erklärte es schon Basilius Valentinus richtig für ein solches, vergl. unten über die Zusammensetzung der Metalle), ebenso wenig, wie einige andere metallische Substanzen, die man wegen mangelnder Dehnbarkeit nur anhangsweise den Metallen zurechnete und als Halbmetalle unterschied. Die seltsamen Ansichten, die man über diese Klasse von Körpern hatte, lernen wir bei der Betrachtung der Eintheilung der Metalle kennen.

Eintheilung der Metalle.

Schon die Alten hatten den Unterschied wahrgenommen, welchen die verschiedenen Metalle im Feuer zeigen; daß einige davon ihre Eigenschaften ungeändert fortbehalten, während andere sich in erdige Substanzen verwandeln. Aber erst die Araber gründeten hierauf eine Eintheilung der Metalle; bei Geber zuerst finden wir eine Unterscheidung der edeln von den unedlen. Die spätere Entdeckung von metallischen Substanzen, die mit keinem der bekannten unedlen übereinstimmen und auch keine Dehnbarbeit zeigen, leitete zur Aufstellung einer neuen Klasse von Metallen, der Halbmetalle oder Bastarde der Metalle, wie man sie zuerst bezeichnete, in welchen man, was

sie Metallisches an sich haben, auf Rechnung eines Gehaltes an einem unedlen Metalle, als dessen Bastard man sie bezeichnete, schrieb, den Mangel an Dehnbarkeit aber durch Beimischung nichtmetallischer Substanzen hervorgebracht glaubte. Basilius Valentinus stellte zuerst diese Ansicht auf, und fügte hinzu, solche Bastarde der Metalle geben bei der Veredlung nur so viel Gold, als eigentliches Metall in ihnen enthalten sei; in seinen Schlußreden sagt er z. B.: »Antimonium ist des Saturni (Bleies) Bastard; so schwer er nun Regulum hat, so schwer wird er auch Gold, wenn ihm die Tinctur zugeschlagen wird; Wismuth oder Markasit ist des Jovis (Zinns) Bastard, Vitriolum ist der Venus (Kupfers) Bastard.« Deutlich drückt sich hierüber Paracelsus in seinem Tractat vom Wasser aus: »Der Zink, welcher ein Metall ist, und doch keins, auch der Wismuth und ihres Gleichen, die da etlichen Theils geschmeidig sein, — — seind Basthart der Metallen, daß ist, etwas ihnen gleich.« Die Andeutung, welche Basilius Valentinus gegeben hatte, daß Alles, was einen metallischen Bestandtheil in sich enthalte, selbst der Vitriol, zu den Bastarden der Metalle zu rechnen sei, führte Boerhave viel weiter aus, indem er zu den Halbmetallen, wie man jenen Begriff seit dem Anfange des 18ten Jahrhunderts bezeichnete, die verschiedenartigsten Substanzen rechnete. Er definirt (1732) sie als Körper, quae vel metalla nota, et vera, in se continent, vel corpora adeo vicina metallis, ut fere pro iisdem haberi queant. Demgemäß rechnet er zu den Halbmetallen die Vitriole, den Zinnober, das Schwefelantimon und das daraus zu ziehende Metall, den Wismuth, das Zink, und endlich meint er: ad semimetalla referri queunt et omnia corpora fossilia, crystallina, saxea, terrea, quae vera metalla sibi permista offerunt, also auch noch alle Erze. Das Queckſilber rechnete Boerhave weder zu den wahren Metallen, noch zu den Halbmetallen; nachdem die Periode vorüber war, wo es als Bestandtheil der ersteren angesehen wurde, zählte man es meist zu den letzteren; so z. B. Brandt, welcher in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1735 eine Abhandlung von den Halbmetallen schrieb, worin er deren sechs (Queckſilber, Antimon, Wismuth, Kobalt, Arsenik und Zink) den sechs wahren Metallen gegenüberstellte. Der Mangel der Dehnbarkeit war ihm die einzige Ursache, das erstere hieher zu setzen; ebenso sprachen auf diesen Grund hin in den letzten Jahren der Phlogistontheorie bedeutende Chemiker dem Queckſilber den metallischen

Eintheilung der Metalle.

Charakter ab; so Vogel*) in seinen Institutionibus Chemiae (1755) und selbst Buffon in seiner Histoire naturelle des minéraux (1785). Die später gemachte Entdeckung, daß die Flüssigkeit des Queckſilbers keine wesentliche Eigenschaft ist, sondern daß es durch strenge Kälte fest und dehnbar gemacht werden kann, ließ es erst den wahren Metallen zugerechnet werden.

Brandt erklärte sich übrigens bestimmt dagegen, daß man Vitriole, Zinnober, Erze, Erden und ähnliche Substanzen den Halbmetallen zuzähle, und wollte nur solche Körper darunter begriffen wissen, welche, mit Ausnahme der Feuerbeständigkeit und Geschmeidigkeit, alle Eigenschaften der wahren Metalle besitzen. Daß die Eintheilung der Metalle in ganze und Halbmetalle auf dieses Princip hin schwankend sei, weil die Uebergänge zwischen den beiden Abtheilungen zu allmälig sind, wurde indeß schon am Ende des vorigen Jahrhunderts erkannt; die Anhänger des antiphlogistischen Systems sagten sich zuerst davon los, wie denn Fourcroy in seinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie ausführlicher ihre Unzulänglichkeit darthat.

Noch einer Eintheilung der Metalle müssen wir hier erwähnen, deren Bezeichnung bald in einem ganz andern Sinne gebraucht wurde, als anfänglich beabsichtigt war. Als man die Metalle aus den Alkalien und Erden zu untersuchen anfing, war man darüber nicht einig, ob diese Substanzen, bei aller Aehnlichkeit mit den wahren Metallen, doch mit ihnen in Eine Klasse zu setzen seien. Deßhalb schlugen Erman und Simon 1808 vor, sie als metallähnliche Körper Metalloide zu nennen. Berzelius brauchte indeß von 1811 an denselben Namen in einem andern Sinne zur Bezeichnung der nichtmetallischen Elemente, und obgleich später noch mehrere Chemiker mit jenem Worte den eigentlichen und ihm zuerst beigelegten Begriff verbanden, ist doch Berzelius' Unterscheidung die herrschende geworden.

Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Betrachten wir jetzt die verschiedenen Ansichten über die Zusammensetzung und in Verbindung damit über die Entstehung der Metalle.

---

*) Rudolph Augustin Vogel, geboren 1724, starb als Professor der Medicin in Göttingen 1774.

Ansichten über die Zuſammenſetzung und Entſtehung der Metalle.

Bei den Alten findet ſich keine Anſicht über die Zuſammenſetzung der Metalle entwickelt; doch ſcheint es, als ob man an eine noch fortdauernde Bildung dieſer Körper geglaubt habe. Plinius ſagt: Ferri metalla ubique propemodum reperiuntur, quippe insula etiam Italiae Ilva gignente, und Servius, ein Grammatiker im Anfange des 5ten Jahrhunderts, welcher Virgil's Aeneide commentirte, citirt zu einem Vers, wo dieſer Dichter von Elba als der insula inexhaustis chalybum generosa metallis ſpricht, eine angebliche Stelle aus Plinius, wie folgt: Dicit Plinius Secundus: quum in aliis regionibus effossis metallis terrae sint vacuae, apud Ilvam hoc esse mirum, sublata renascuntur, et rursus de iisdem locis effodiuntur.

Geber's Anſichten.

In den Schriften der arabiſchen Chemiker findet ſich die erſte Theorie über die Zuſammenſetzung der Metalle aufgeſtellt. In der Summa perfectionis magisterii beſpricht Geber dieſen Gegenſtand ausführlich. Queckſilber mit Schwefel verbunden iſt nach ihm die Materie der Metalle: Mercurius est materia metallorum cum sulphure; auch den Arſenik nennt er als einen dritten Beſtandtheil, fügt aber hinzu, er ſei dem Schwefel ganz ähnlich: Arsenicum est de subtili materia et simili cum sulphure, idcirco non oportet id aliter definiri quam sulphur; nur ſei der Arſenik mehr weiß, der Schwefel mehr roth. Den Mercurius und den Schwefel definirt Geber folgendermaßen: Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; — — Mercurius est aqua viscosa in visceribus terrae substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum, unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum a humido aequaliter Manchmal ſpricht er von dieſen Beſtandtheilen der Körper als ſolchen, welche von den darſtellbaren Subſtanzen gleichen Namens verſchieden ſeien, manchmal aber auch, als ob der gewöhnliche Schwefel und das gewöhnliche Queckſilber gemeint ſeien, und er ſcheint die Anziehung des letztern zu den Metallen damit in Verbindung zu bringen, daß es in den Metallen ſelbſt enthalten ſei. — Dieſe enthalten nun die genannten Beſtandtheile in verſchiedenen Mengenverhältniſſen, in verſchiedener Reinheit und von verſchiedener Farbe: Sol (das Gold) est creatus ex subtilissima substantia argenti vivi et clarissima fixura, et ex substantia pauca sulphuris mundi, et purae rubedinis, fixi clari, et a natura sua mutati, tingentis illam. — — Si fuerit, quod ceciderit

Geber's Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

sulphur mundum, fixum, album, clarum, super substantiam argenti vivi mundam, creatur Luna (Silber) pura. — — Si fuerit sulphur fixum terreum, argento vivo terreo mixtum, et haec ambo non purae albedinis sed lividae fuerint, cujus superantiae quantitas sit sulphuris fixi summa, fit ex his ferrum. — — Si fuerit sulphur immundum, fixum, grossum, secundum sui majorem partem: secundum vero sui minorem non fixum, lividum, rubeum: secundum vero totum non superans neque superatum: et ceciderit super argentum vivum grossum, ex eo aes (Kupfer) creari, necesse est. — — Innuimus, quod si sulphur fuerit in radice commixtionis fixione pauca, participans album, albedine non pura, non superans, sed superatum cum argento vivo secundum partem fixo albo non pure commixto, sequetur ex eo stannum. — — Restat de Saturno (Blei) descriptionem ponere, et dicimus quod non diversificatur a Jove (Zinn), nisi quia immundiorem habet substantiam. Dieses ist die Vorstellung, welche sich Geber von der Zusammensetzung der Metalle machte; Correction der Zusammensetzung oder Reinigung der Bestandtheile ist Metallverwandlung; der Beispiele, welche er hiefür anführt, habe ich bereits (Thl. I., Seite 55, und Thl. II., Seite 166) erwähnt. Die Eigenschaften der Metalle richten sich nach der Art der Bestandtheile; der Schwefel wird als Ursache der Verbrennlichkeit angegeben, wie ich weiter unten noch ausführlicher besprechen werde, auch ist er es meist, der die Farbe bedingt; je nach dem Grade des Fixirtseins wirkt ein Gehalt an ihm das Schmelzen befördernd oder hindernd.

Geber sagt von seinen theoretischen Ansichten, daß er sie gebe, wie sie seine Vorgänger erkannt haben. Ueber diese wissen wir nichts Genaueres, und es dürfte sehr gewagt sein, nach einer vereinzelten Angabe des Dioskorides — aus dessen Bericht über das Quecksilber (vergl. die specielle Geschichte dieses Metalls) die unvollkommene Erkenntniß desselben zu jener Zeit deutlich genug hervorgeht — darauf schließen zu wollen, daß unter den Griechen bereits Einige das Quecksilber für einen Bestandtheil der Metalle gehalten haben. Wenn Dioskorides sagt: *"Ενιοι ἱστοροῦσι, καὶ καθ' ἑαυτὴν ἐν τοῖς μετάλλοις εὑρίσκεσθαι τὴν ὑδράργυρον* (Einige sagen, das Quecksilber werde wesentlich in den Metallen gefunden), so zeigt dies mehr die Unwissenheit der damaligen Zeit in Betreff des Quecksilbers, als eine Theorie über die Zusammensetzung der Metalle an.

Geber's Nachfolger stimmen alle der von diesem ausgesprochenen Theorie bei. Albertus Magnus schreibt in seinem Werke de rebus metallicis dem Quecksilber sowohl als dem Schwefel einen Einfluß auf die Farbe der daraus entstehenden Verbindungen zu; er meint, das erstere bedinge eine weiße, der letztere eine gelbe oder rothe Färbung. Aus dem Aufeinanderwirken des Schwefels und Quecksilbers leitet er auch her, daß die Metalle allmälig noch in der Erde sich bilden. (Vergl. auch noch Thl. II., Seite 271.) — Roger Baco sagt in seinem Speculo alchemiae: Primo notandum est, quod principia mineralia in mineris sunt argentum vivum et sulphur. Ex istis procreantur omnia metalla. — — Sed accidentia diversa supervenientia transformant metalla. Nam secundum puritatem et impuritatem praedictorum duorum, scilicet argenti vivi et sulphuris, pura et impura (edle und unedle) metalla generantur, und nun wiederholt er Geber's oben mitgetheilte Annahmen über die Zusammensetzung der verschiedenen Metalle. — Ebenso Raymund Lull (vergl. Thl. II., Seite 272). — In dem 15ten Jahrhundert wird, wie wir schon früher bei der Geschichte der Lehre von den Elementen hervorhoben, neben Schwefel und Quecksilber auch das Salz als ein Bestandtheil der Metalle angenommen (vergl. am eben angeführten Ort). Von der Klarheit, mit welcher man sich damals eine Vorstellung über die Zusammensetzung und Entstehung dieser Körper machte, kann eine Stelle aus Basilius Valentinus' Triumphwagen des Antimonii am besten Zeugniß ablegen: »Du sollst mit Fleiß observiren, merken, verstehen und in deinen Gedanken wohl aufzeichnen, daß alle Mineralia sowohl als die Metalle gleichfalls und ebner Maaßen aus einem anfahenden Dinge sind geboren und generirt worden; dasselbe einige Ding ist nun nichts anderes denn ein rechter Schwaden, welcher aus dem Element Erden durch das Obergestirn ausgetrieben wird, als durch eine syderische Distillation der großen Welt, welche syderische warme Eingießung von oben in das untere durch ihre luftige feurige Eigenschaft operirt und wirket, daß eine Tugend und Kraft geistlicher unsichtbarer Weise eingepflanzt wird, welcher Rauch demnach sich im Erdreich resolvirt und gleich zu einem Wasser aufschleußt, aus welchem mineralischen Wasser ferner alle Metalle gewirket und gezeitiget werden zu ihrer Vollkommenheit; und wird ein solch Metall daraus, oder auch ein solch Mineral, darnach das meiste unter den tribus principiis die Herrschaft überkommen, darnach hat es viel Mercurium, Sulphur und

Albertus M. Ansichten.

R. Baco's Ansichten.

Basilius Valentinus' Ansichten.

Basilius Valentinus' Ansichten über die Zusammensetzung und Entstehung der Metalle.

Sal, oder wenig Mercurium, Sulphur und Sal, oder sind miscirt in einer ungleichen Abtheilung des Gewichts: daß also etliche Metalle dadurch fix werden, etliche aber unfix, das ist etliche beständig, etliche aber flüchtig und unbeständig.« In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Der Geist« (metallische Character?) »steckt im Mercurio, die Farbe such im Schwefel und die Coagulation (den festen Aggregatzustand) im Salze.« Basilius Valentinus hebt aber noch ausdrücklich hervor, daß diese angenommenen Bestandtheile der Metalle nicht mit den unter denselben Namen darstellbaren Substanzen identisch seien; in seinem letzten Testament, da wo er von des Metalles Samen (Entstehung) handelt, sagt er: »Alle, so von dem Saamen der Metalle geschrieben haben, sind darin einig, der männliche Saamen des Metalls sei der Schwefel, und der weibliche der Mercurius. Das will nun mit Verstand verstanden sein, und nicht der gemeine Sulphur und Mercurius dafür gehalten sein, denn es ist der sichtbare« (gemeine) »Mercurius selbst metallum, kann derohalben kein Saamen sein. — So auch ist der gemeine Sulphur des Metalls Speise, wie kann er denn ein Saamen sein?«

Die Ansichten der Chemiker des 16ten Jahrhunderts über die Zusammensetzung der Metalle stimmen mit den hier dargelegten überein (vergl. Paracelsus' Meinungen, Thl. II., Seite 272); in dem 17ten Jahrhundert wird die bisherige Lehre von Einigen theilweise angegriffen und von Anderen umgeformt. Boyle bestreitet, daß die Metalle so zusammengesetzt seien, wie es die Alchemisten angeben, und glaubt, der Gehalt an Schwefel und Salz in denselben sei durch nichts bewiesen; unsicher ist er aber, was den Gehalt der Metalle an Quecksilber angeht, und bringt in seiner Schrift Chemista scepticus mehrere Angaben bei, nach welchen verschiedene Alchemisten aus Metallen wahres Quecksilber gezogen haben wollten. Um das Ende des 17ten Jahrhunderts stellte sich überhaupt die Meinung der Chemiker so, daß sie den gemeinen Schwefel nicht als Bestandtheil der Metalle anerkannten, wohl aber das Quecksilber; das Letztere vertheidigte selbst Fr. Hoffmann, wenigstens in der ersten Zeit seiner Thätigkeit, und behauptete in seiner Dissertatio de cinnabari antimonii (1681), aus allen Metallen lasse sich Quecksilber ausziehen. Ebenso suchte Kunkel in seinen »chemischen Anmerkungen, darin gehandelt wird von den principiis chymicis« (1677) zu zeigen, daß in den Metallen nichts enthalten sei, was mit Recht als Schwefel bezeichnet werden könne, und die Farbe eines Metalls hänge kei-

Boyle's Ansichten.

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

neswegs von dem Gehalt an diesem Stoffe ab, während seine »Nützliche Observationes oder Bemerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen u. s. w.« (1676) deutlich zeigen, wie fest er an dem Glauben eines Gehaltes an Quecksilber in allen Metallen hing, zu dessen Ausziehung aus Silber, Blei und Antimon er sich nur sechs Stunden Zeit ausbat. Auch Becher nahm in den Metallen einen mercurialischen Bestandtheil an (vergl. seine unten mitzutheilenden Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle); vorsichtiger war Stahl, welcher in seinem Specimen Becherianum (1702) geradezu erklärte, ihm sei, was man über diesen Bestandtheil geäußert habe, sehr dunkel, und es entbehre des experimentellen Beweises; so gewiß es sei, daß die Metalle aus erdigen und verbrennlichen Bestandtheilen bestehen, so ungewiß sei, ob etwas Mercurialisches in ihrer Mischung enthalten sei. Profecto, sagt er, si quis exsurgat, qui nobis pari evidentia, facilitate et simplicitate praxin principii istius (des mercurialischen), seu potius enchireseos mercurificandi, detegat atque proferat, quemadmodum ego de sulphureo (dem verbrennlichen) principio praestitisse mihi videor: illi merito gratias habitum iri confido, imo de peritis et harum rerum intelligentibus, audacter spondeo ac promitto.

Fortdauer der Ansicht, daß Quecksilber in den Metallen sei.

Solche Beweise wurden indeß damals für die Existenz eines mercurialischen Princips in den Metallen nicht geführt.

Es scheint, daß mehrere Chemiker jener Zeit einen Grund dafür, daß Quecksilber als ein Bestandtheil der Metalle anzunehmen sei, dann zu haben glaubten, wenn sie aus der Auflösung der letzteren mit Salzsäure einen Niederschlag, der dem aus Quecksilbersolution mehr oder weniger ähnlich war, erhalten konnten. Erzählungen von Mercurificirungen von Metallen, und Aussprüche, welche den Glauben an einen mercurialischen Bestandtheil derselben deutlich ausweisen, liegen indeß aus jener Zeit zahlreich vor. So beschrieb Wedel in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1682 die Beobachtung, daß er in seinem fünfzehn Jahre lang gebrauchten bleiernen Dintenfaß Quecksilber gefunden habe, und er schrieb die Entstehung desselben unbedenklich dem zu, daß es die Dinte aus dem Blei ausgezogen habe. So meinte Boerhave, ob er gleich die Angaben über Ausziehung des Quecksilbers aus Metallen gründlich widerlegt hatte (vergl. Thl. I., S. 200), doch in seinen Elementis chemiae (1732): maxime antiqua, semperque invalescens magis, est opinio, qua argentum vivum caeterorum habetur omnium metallorum praecipua materies. So erzählte der französische

Fortdauer der Ansicht, daß Queckſilber in den Metallen ſei.

Chemiker Groſſe in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1733, daß er aus Blei Queckſilber erhalten habe, wenn er Salpeterſäure mit Blei vollkommen geſättigt habe; es ſchlage ſich hierbei ein ſchwarzgraues Pulver nieder, welches das aus dem Blei abgeſchiedene Queckſilber enthalte; und für ſo ſicher gab er ſeine Beobachtung aus, daß es einer beſondern Experimentalunterſuchung bedurfte, um ſeine Angabe zu widerlegen. So wollte ſelbſt noch Pott 1752 aus Grünſpan durch Deſtillation mit kohlenſaurem Ammoniak, Salmiak und Vitriolöl metalliſches Queckſilber dargeſtellt haben, welches in dem Kupfer als Beſtandtheil enthalten geweſen ſei. (Vergl. noch bei Queckſilber im IV. Theile.)

Ich habe hier, der Zeit nach etwas vorgreifend, die Angaben der Chemiker über den Gehalt der Metalle an Queckſilber vollſtändiger zuſammengeſtellt, weil wir nun die Anſichten über die Zuſammenſetzung dieſer Subſtanzen in einer andern Richtung betrachten wollen, die zu der gleichzeitigen Berückſichtigung mehrerer anderen theoretiſchen Lehren führt. Wir wollen nämlich jetzt vorzugsweiſe die Vorſtellungen über denjenigen Beſtandtheil der Metalle, welcher ihre Verbrennlichkeit bewirkt und von dem ihre Verkalkbarkeit abhängt, unterſuchen; hierzu iſt es nöthig, auf einige Angaben über Verbrennung und Verkalkung aus früherer Zeit zurückzugehen.

Vorſtellungen über die Verbrennung und Verkalkung. — Anſichten der Alten.

Die Meinung der Alten, daß das Feuer ein Element der Körper ſei (vergl. den Abſchnitt über die Elemente im II. Theile, S. 267 ff.), ſcheint anzudeuten, daß ſie das Feuer als etwas Materielles, die Verbrennung als eine einfache Abſcheidung der in einem Körper enthaltenen Feuermaterie betrachteten, und die größere oder geringere Verbrennlichkeit einer Subſtanz als auf einem verſchiedenen Gehalt an Feuermaterie beruhend.

Annahme eines beſondern Princips der Verbrennlichkeit.

Der große Gehalt an dieſer iſt nach Plinius die Urſache der leichten Entzündlichkeit des Schwefels: neque alia res (sulphure) facilius accenditur, quo apparet, ignium vim magnam ei inesse. Dieſe Anſicht zieht ſich bis gegen das Ende des 18. Jahrhunderts und länger hin, daß die Verbrennlichkeit von dem Gehalt an einem beſtimmten Beſtandtheile bedingt ſei; bei den Arabern und bei den Abendländern bis zu 1700 ungefähr wird dieſer Beſtandtheil figürlich durch den Namen ſolcher Subſtanzen bezeichnet, welche beſonders verbrennlich ſind; bald als fettiger Be-

ſtandtheil, bald als Schwefel. Was den Gebrauch des letztern Wortes betrifft, ſo iſt wohl zu merken, daß, wo die Schriftſteller der frühern Zeit vom Schwefel in Bezug auf die Verbrennung reden, dies bald ſo geſchieht, daß ſie den darſtellbaren meinen, und dann nennen ſie gewöhnlich den auch in dieſem enthaltenen, ſeine Verbrennlichkeit bedingenden, Beſtandtheil unter einem andern Namen, bald nennen ſie dieſen letztern Beſtandtheil ſelbſt ohne weiteres Schwefel, wenn von anderen verbrennlichen Körpern, z. B. von Metallen, die Rede iſt.

Annahme eines beſondern Princips der Verbrennlichkeit.

Wenngleich bei den Arabern und bei den Abendländern der Beſtandtheil, welcher in den verbrennlichen Körpern enthalten ſein und ſich bei ihrer Verbrennung abſcheiden ſoll, nicht mehr geradezu als Feuer bezeichnet wird, ſo bleibt doch die Anſicht, daß dieſer Beſtandtheil wahres Feuer und ſein Freiwerden aus der Miſchung, die ſich als verbrennlicher Körper erweist, die Verbrennung ſei, ſehr lange die von vielen Chemikern angenommene. Wir werden weiter unten die verſchiedenen Meinungen kennen lernen, welche man ſich darüber machte, ob das Feuer als ein materieller Beſtandtheil der brennbaren Körper zu betrachten ſei, und inwiefern ſich die Entwicklung von Licht und Wärme als eine Ausſcheidung dieſes Beſtandtheils betrachten laſſe. — Gehen wir zunächſt dazu über, was von Seiten der Chemiker für den Nachweis, ein ſolcher Beſtandtheil, der die Bedingung der Verbrennlichkeit ſei, exiſtire in den verbrennlichen Körpern, geſchehen iſt.

Erkenntniß der Analogie zwiſchen Verbrennung und Verkalkung.

An der Unterſuchung der Metalle und der Verkalkung derſelben bilden ſich die Anſichten über die Verbrennung beſonders aus. Mit einer wahren Verbrennung wurde dieſe Veränderung der Metalle ſchon früher verglichen. Bei Dioskorides und bei Plinius werden die Rückſtände von der Einwirkung des Feuers auf Metalle mit demſelben Namen bezeichnet, wie die Rückſtände der Verbrennung von Holz und ähnlichen Stoffen, als σποδοί, cineres, Aſche; und ſo werden auch noch bei den abendländiſchen Alchemiſten, bis zu Libavius um 1600, die Metalloxyde cineres genannt; κεκαυμένος χαλκός, verbranntes Kupfer, wird das Kupferoxyd bei Dioskorides genannt, plumbum ustum und cinis plumbi usti bei Plinius das Bleioxyd. Aehnlich, wie die Alten die Entſtehung der Metalloxyde mit der Verbrennung von Holz u. a. verglichen, verglichen ſie die Araber, wie es ſcheint, und ſicher die Abendländer, mit der Darſtellung des gebrannten Kalks. Calces werden die Metalloxyde in

den lateinischen Uebersetzungen Geber's genannt, ohne daß wir jedoch wissen, ob auch in dem arabischen Originale ein ganz entsprechendes Wort gebraucht ist, und bei den abendländischen Chemikern ist seit dem 13. Jahrhunderte diese Bezeichnung die allgemein gebräuchliche.

Auf was beruht nun der Uebergang eines Metalls in Kalk? Diese Frage beantworten die Naturforscher während zweitausend Jahren: darauf, daß das Metall etwas verliert, indem es in Kalk sich verwandelt.

Theoretische Vorstellungen über die Verkalkung.

Schon Plato spricht sich um 400 vor Chr. dahin aus, daß sich der Rost bilde, indem sich Erdiges aus dem Eisen absondere; er schon scheint die Verkalkung als auf einer Zerlegung des Metalls beruhend betrachtet zu haben. — Bestimmter giebt Geber in seiner Summa perfectionis magisterii an, daß die Calcination auf einer Trennung eines feuchten Bestandtheils und namentlich des schwefligen Princips beruhe. Er sagt hier: Calcinatio est per ignem pulverisatio, ex privatione humiditatis partes consolidantis. — — Una intentio, quare metalla calcinantur, est, ut sulphureitas adustiva deleatur. Per ignem enim comburitur omnis res, in qua est sulphureitas adustiva. In Bezug auf die Oxydation des Queckſilbers, welches nicht zu den Metallen gerechnet wurde, bedient sich Geber nicht des Ausdruckes Calcination, sondern er spricht von der Coagulation des Queckſilbers; diese beruht nach ihm gleichfalls darauf, daß sich etwas aus dem Queckſilber abscheidet, und zwar auch wieder Feuchtigkeit; deshalb muß jener Körper in einem offenen Kolben längerer Hitze ausgesetzt werden, wenn er coagulirt werden soll. Coagulatio est rei liquorosae ad solidam substantiam, per humidi privationem, reductio. — — Habet argentum vivum humiditatem sibi multum unitam, quam ab illo separari non est possibile, nisi per ignis cautam violentiam. — — Coagulatur ex diuturna retentione in igne, cum vase vitreo, cujus collum sit multae longitudinis et in ventre figuram ampullae habeat, cum continua colli ejus apertione, ut postea possit humiditas ejus evanescere. — Ebenso suchte Albertus Magnus den Grund der theilweisen Verkalkung des Messings bei der Bereitung desselben darin, daß sich etwas davon verflüchtige, und eine Decke von geschmolzenem Glase auf dem Metalle wirkt seiner Meinung nach die Verkalkung abhaltend, nicht weil sie den Zutritt eines Stoffes abwehrt, sondern weil sie die Verflüchtigung hindert. In seiner Schrift de rebus metallicis sagt er: Ligatur (das Messing wird bei dem Schmelzen im metallischen

Geber's Ansichten.

Albertus Magnus' Ansichten.

Zuſtande erhalten) per oleum vitri; tolluntur enim fragmenta vitri, et convertuntur in pulverem, et spargitur (pulvis) in testam super aes, postquam immissa est calaminaris (der Galmei); et tunc vitrum projectum enatat super aes, et non sinit evaporare lapidem et lapidis virtutem, sed reflectit vaporem lapidis in aes, et sic diu et fortiter purgatur aes. — Theoretiſche Vorſtellungen über die Verkalkung.

So auch betrachtete Paracelſus den Vorgang der Verkalkung, daß er auf einem Weggehen der ſchwefligen Theile beruhe, und da er das ſchweflige Princip in den Metallen mit der Seele, das feuerbeſtändige in ihnen (das Salz) mit dem Körper vergleicht, ſo nannte er auch die Kalke die Leichname der Metalle, todte Metalle. Von dieſem Gleichniſſe kommt der Ausdruck Wiederlebendigmachen (revivifier bei den Franzoſen noch zu Lemery's Zeit und ſpäter) für das Reduciren eines Metallkalkes *). Unter demſelben Bilde ſuchte Cardanus **) den Unterſchied zwiſchen Metall und Kalk zu erläutern. — Agricola drückt ſich weniger in Bildern aus, und meint ganz nüchtern (an Geber's Anſicht erinnernd), daß die Calcination der Metalle auf der Verjagung der in ihnen enthaltenen Feuchtigkeit beruhe. In ſeiner Schrift de ortu et causis subterraneorum ſagt er: Causam indagare convenit, ob quam reliqua metalla omnia, auro excepto, comburantur, atque unum altero citius. Aurum quidem terram habet minimam atque purissimam, et optime commistam cum aqua. Unde fit, ut illius terra arceat et contineat humorem, ne eum exspiret; contra humor tueatur et defendat terram, ne accendatur. Ideo non comburitur, et quaecunque ad alia metalla adjecta comburunt ea, purgant aurum. Reliquis autem metallis quia terra est multa et minus pura, minusque bona temperatio, idcirco ipsa ignis violentia intereunt. Nam cum terra flammis accensa fuerit, humorem exhalant. Humor enim non potest ab igni defen- Paracelſus' Anſichten. Cardanus' Anſichten. Agricola's Anſichten.

*) Das Wort Reduciren für Metalliſiren iſt ſeit Paracelſus in häufigerem Gebrauche; dieſer ſtellt es manchmal noch, zur Erläuterung, mit Revivificiren zuſammen.

**) Hieronymus Cardanus, geboren 1501 zu Parma, geſtorben 1576, Polyhiſtor, machte ſich hauptſächlich als Arzt und als Mathematiker bekannt; als letzterer hat er weſentliche Verdienſte für die Ausbildung der Wiſſenſchaft. Seine Anſichten, ſo weit ſie auf Phyſik und Chemie Bezug haben, entwickelte er beſonders in ſeinen Werken: de rerum subtilitate und de rerum varietate.

dere terram, ut non incendatur, nec incensam restinguere, ut non cremetur; neque contra terra continere humorem, ut eum non exspirent. — Ebenso schreibt Libavius in seiner Alchymia gleichfalls die Verkalkung auf Rechnung eines Verlustes des Metalls an Feuchtigkeit: Metalla, praesertim imperfecta, calcinantur reverberanturque fortiter, donec fusionem vitrariam accipiant, humiditate nimirum tenaci ut plurimum absumpta.

Libavius' Ansichten.

An dem Ende des 16. und in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts ist die allgemeine Meinung die, daß der in dem Metall enthaltene Schwefel bei der Verkalkung durch das Feuer ausgetrieben werde. Der Gehalt an Schwefel wird als die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle betrachtet. Man fragte sich aber auch, welches denn die Ursache der Verbrennlichkeit des Schwefels sei, und damit rückte man der Annahme eines nicht darstellbaren, in allen verbrennlichen Körpern enthaltenen und ihre Verbrennlichkeit bedingenden Princips viel näher.

Ansichten über die Zusammensetzung des Schwefels.

Daß schon die Alten sich den Schwefel als etwas Zusammengesetztes, viel Feuer Enthaltendes, dachten, geht aus der Seite 102 angeführten Stelle des Plinius hervor. Geber zuerst — wenn man anders sich auf die lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften verlassen kann — spricht aus, daß in dem Schwefel und seines Gleichen ein verbrennlicher, fettiger Bestandtheil sei. In seiner Summa perfectionis magisterii liest man: Sulphur et suum compar pinguedo sunt terrae; cujus experientia manifestam probationem elicias per illius inflammationem. Non enim inflammatur, nisi quod oleaginosum est, id est pingue. Sulphur itaque et suum compar causam corruptionis (per ignem) habent, scilicet inflammabilem substantiam et terream foetulentiam. Also alles Verbrennliche habe einen fettigen Grundstoff der Verbrennlichkeit. Diese Anschauungsweise kommt indeß lange Zeit viel weniger vor, als die, wonach der Schwefel selbst als Princip der Verbrennlichkeit betrachtet wird. Erst um die Mitte des 17. Jahrhunderts bezeichnen wieder einige Chemiker den Grundstoff der Verbrennlichkeit als Oel oder Fett; erst zu dieser Zeit äußern sich auch mehrere Chemiker wieder einmal über die Zusammensetzung des gemeinen Schwefels, während viele andere diesen Körper noch immer als mit dem elementaren Schwefel sehr nahe übereinkommend betrachten. Sylvius de le Boë hielt es um 1670 für eine ausgemachte Sache, der Schwefel bestehe aus Säure und Fett; er sagt in

Sylvius de le Boë's Ansicht.

seinem Werke Praxeos medicae idea nova: Sulphur omne oleo imprimis constare et acido spiritu, tam notum est Chymicis, ut ulteriori declaratione non videatur indigere. Sylvius de le Boë's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels. Den verbrennlichen Bestandtheil des Schwefels bezeichnet er also hier als Oel, als den andern Bestandtheil betrachtet er das, was nach dem Abgange des Oels bei der Verbrennung zurückbleibt, die Säure; der ölige Bestandtheil wird nach ihm bei der Verbrennung abgeschieden. Sylvius faßt, wie Geber, unter der Bezeichnung Oel alles in den Körpern Enthaltene zusammen, was verbrennlich ist; schon 1659 sprach er in seiner Disputatio de alimento rum fermentatione in ventriculo aus: Duplex observatur mistorum vinculum, primarium quidem et potentius, sal (das Feuerbeständige), secundarium vero et imbecillius, oleum (das Verbrennliche); illius vim frangit aqua, hujus immutat et destruit ignis. Das Feuer betrachtete er als nur dann auf die Sinne wirkend, wenn es (bei der Verbrennung) mit dem Träger der Verbrennlichkeit, dem oleum oder pabulum ignis, vereinigt ist; in dem erst genannten Werke sagt er: Ignis, quantum ego saltem potui hactenus observare, nullum producit in nostro sensu calorem, nisi quando in oleo, quod ejus pabulum vulgo dicitur (quo jure, jam non inquiram), existit et subsistit. — Boyle gelang es, aus Schwefelsäure durch Destillation mit Terpenthinöl Schwefel darzustellen; doch ließ er es unentschieden, ob der Schwefel durch die Verbindung der Säure mit verbrennlichem Stoffe entstanden sei, oder ob er schon als Bestandtheil in der Säure existirt habe. Boyle's Ansicht. Er äußert sich darüber in seinem Chemista scepticus (1661): Cum olei vitrioli et olei terebinthini mixturam in parva retorta vitrea distillassem, obtinebam notabilem certae alicujus substantiae quantitatem, quae, circa retortae collum haerens, seipsam sulphur prodebat, non modo forti admodum odore sulphureo, similique colore, sed et eo, quod, carbonibus imposita, protenus accendebatur, et communis sulphuris ad instar urebat. — — Ab hoc experimento deducere possim vel harum propositionum alteram, vel utramque; verum sulphur posse confici ex duarum ejusmodi substantiarum, quas Chymici pro elementaribus habent, quarumque neutra seorsim tale corpus in se continebat, conjunctione; vel, oleum vitrioli, licet destillatus sit liquor, parsque habeatur salini principii et concreti illius, quod eum suppeditat, posse tamen corpus esse adeo compositum, ut, praeter salinam ejus

Kunkel's Ansicht über die Zusammensetzung des Schwefels.

partem, sulphur contineat vulgari sulphuri simile. — Bestimmt nimmt aber in dem Schwefel einen öligen Bestandtheil als Ursache seiner Verbrennlichkeit Kunkel an, welcher in seinen »chymischen Anmerkungen, darinnen gehandelt wird von den Principiis chymicis« (1677) sich äußert: »Da ich vom Sulphure communi geschrieben, habe ich ihn für kein Principium (einfachen Körper) gehalten, aber doch statuirt, er bestände in einer Fettigkeit der Erden, welche ein Oleum combustibile sei, und habe sein Brennen daher bewiesen.«

Annahme desselben Princips in allen verbrennlichen Körpern und den Metallen. — Phlogistontheorie.

So bildete sich die Ansicht aus, in dem Schwefel sei ein fettiger Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit; daneben bestand noch die Meinung, ein Gehalt an Schwefel selbst sei die Ursache der Verbrennlichkeit der Metalle. Diese griff Kunkel in dem ebengenannten Werke mit Nachdruck an, und suchte den Satz zu widerlegen, welchen um 1670 die meisten Chemiker für wahr hielten: ubi ignis et calor, ibi sulphur. (Wie schon Paracelsus in seinem Tractat von natürlichen Dingen behauptet hatte: »was da brennt, ist sulphur«, sagte auch noch N. Lemery 1675 in seinem Cours de chymie ganz bestimmt: le soulfre est le seul principe, qui s'enflâme.) Vorzüglich aber waren es Becher und nach ihm Stahl, die es zur Anerkennung zu bringen wußten, daß keineswegs in den Metallen gemeiner Schwefel der die Verbrennlichkeit bedingende Bestandtheil sei, und welche dagegen zu beweisen suchten, ein und dasselbe, für sich nicht darstellbare, Princip sei in dem Schwefel, den Metallen und allen verbrennlichen Körpern enthalten, und seine Absonderung gehe in der Verbrennung vor sich.

Becher's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung.

In seiner Physica subterranea (1669) stellt Becher in Bezug auf die Verbrennung folgende Grundsätze auf. Die Verbrennung ist eine Zerstörung, eine Auflösung des verbrennlichen Körpers in seine Bestandtheile; das drückt er so aus: Manifeste liquet, nihil posse ardere, quod non summe raribile (zertheilbar) sit, et omne, quod ardet, rarescere (sich zertheile) et in atomos resolvi. Ein einfacher Körper, der keiner Zerlegung fähig ist, kann somit nicht brennen. Quodcunque non potest rarefieri, id etiam non potest flagrare. Die Feuererscheinung beruht auf der bei dieser Auflösung statthabenden Zertheilung und Verdünnung des verbrennlichen Körpers: concludimus, causam ignificationis seu incensionis omne id esse, quod rarefacit summeque attenuat. Jeder Körper, welcher

verbrennlich iſt, muß aber in ſich eine Urſache der Verbrennlichkeit haben; ignem sustinens corpus, animam quoque ignis patientem habebit. Dieſe Urſache ſucht er in dem Gehalte an einem beſtimmten Principe, welches er als fettige Erde, terra pinguis, bezeichnet; ſie iſt aber nicht gemeiner Schwefel, ſondern nur ein Beſtandtheil auch von dieſem: a sulphure in eo differt (terra pinguis), quod hoc mixtum et decompositum sit, constans ex sale acido, et nostra hac secunda (pingui) terra. Dieſe Erde muß auch in den mineraliſchen Subſtanzen enthalten ſein, wofern dieſe brennbar ſind: cum in omnibus animalibus et vegetabilibus pinguetudinem inveniamus, quam Neoterici nostri oleum vocant: quis dubitet, et eam fossilibus inesse, cum aliqua arderę, flagrare, in cineres redigi, ipsa etiam metalla in flammas redigi et comburi posse constet. Die Verkalkung der Metalle beruht auf dem Austreiben dieſer terra pinguis durch Feuer: Ignis omnia dissolvit et disunit, quae ex heterogeneis partibus constant. — — In metallis pars volatilior ab igne expellitur; der Gebrauch von Flüſſen beruht nach Becher darauf, daß dann die ſchwefligen Theile verhindert werden, wegzugehen; ganz ſo, wie es ſich ſchon Albertus Magnus (Seite 104 f.) vorgeſtellt hatte. Neben der terra pinguis, deren Annahme die verbeſſerte Hypotheſe vom Schwefel der Früheren iſt, betrachtete Becher noch eine terra lapidea und eine terra mercurialis, den früheren Begriffen von Salz und Queckſilber entſprechend, als Beſtandtheile der Metalle (vergl. Theil II., Seite 277), und wie Paracelſus (Seite 105 in dieſem Theile) verglich auch Becher die eine von dieſen mit dem Leibe, die andere mit der Seele; nur lebendige (reguliniſche) Metalle können ſich verkalken und ſind brennbar; sequitur, priorem terram (lapideam) ut corpus, hanc vero posteriorem (pinguem) ut animam se habere, et proinde talis constitutionis esse debere, ut priori associari queat, nempe ignem sustinere.

Becher's Anſichten über Verbrennung und Verkalkung.

Nach Becher beſtehen alle Metalle aus den genannten drei Erden, für welche er manchmal noch geradezu die Bezeichnungen der Früheren braucht; ſeine Angaben darüber erinnern ſehr an Geber's oben (S. 97 f.) mitgetheilte Anſichten. Becher urtheilt z. B. über die Zuſammenſetzung des Eiſens: ejus mixtum essentialiter intrant multae partes terrae rubrae stipticae, unctuosum in ferro quidem fortis est, sed pauca quantitate, nec humidi metallici sufficiens quantitas; oder kurz: Ferrum constat ex multo sale, paulo sulphure et pauciori mercurio. Ebenſo ſind die Unter-

Becher's Anſichten über die Zuſammenſetzung der Metalle.

Becher's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.

schiede in der Zusammensetzung der anderen Metalle: Cuprum terram habet dilutiorem, magis rubram; — — aurum terram habet rubram fixissimam et purissimam, unitam substantiae mercuriali purissimae, mediante sulphure penetrante; — — argentum componitur ex multa terra alba (sale), pauco unctuoso (sulphure) et pauciori humido (mercurio); — — stannum multum terrae calcis habet, paucissimum mercurii, sulphur impurum et imperfectum; — — plumbum magnam mercurii quantitatem, modicum sulphuris, paucissimum terrae seu salis habet. —

Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Auf diese Ansichten gestützt, spricht sich auch Becher dafür aus, daß die Metalle in der Erde sich noch stets erzeugen, und im I. Supplement zu seiner Physica subterranea handelt er hierüber weitläufig. Er sagt hier, er wisse wohl, daß Einige behaupten, die Metalle seien von Anfang der Welt an, und eine Zusammensetzung und fortwährende Bildung derselben sei nicht anzunehmen; auch der heilige Augustin sei dieser Meinung. Aber diese irren sämmtlich; denn alle Körper unter dem Monde (omne corpus sublunare) seien gemischt, und was gemischt sei, müsse durch Zusammentreten seiner Bestandtheile sich fortwährend bilden können; also auch die Metalle. Auch werde diese Schlußfolgerung durch die Erfahrung gerechtfertigt; schon Plinius sage (vergl. S. 97), in Elba gigni ferri metallum, und Strabo berichte noch viel bestimmter, dort wachse das herausgeförderte Eisen wieder nach. Ebenso erzähle Albertus Magnus, in Sclavonien decke man die armen Gänge dreißig Jahre lang zu, damit die Metalle darin reifer und besser werden. Auch schreibe Agricola von dem Eisen, welches man aus Wiesen grabe (Rasen-Eisenstein), es brauche 10 Jahre zu seiner Reifwerdung und Zeitigung. (Diese Ansicht über die allmälige Entstehung der Metalle war zu Becher's Zeit ziemlich allgemein; selbst Boyle konnte sich darüber nicht hinaussetzen, und Tachenius führt in der antiquissimae Hippocraticae medicinae clavis gleichfalls die Eisenwerke zu Elba als Beweis dafür an.)

Becher gab seine Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle und die Erklärungen über die Ursache ihrer Verbrennlichkeit mehr in allgemeinen Umrissen, als daß er sie in den Specialitäten aller einzelnen Processe durchgeführt hätte. Oefters spricht er den Wunsch aus, es möge ihm ein Nachfolger werden, welcher seine Theorie vervollkommne; und um hierzu

Anlaß zu geben, stellte er manche Behauptung bestimmt auf, welche er vielleicht noch zurückgehalten und mit directeren Beweisen zu unterstützen gesucht hätte, wenn ihm ein ruhigeres Leben und eine ungestörtere Beschäftigung mit der Wissenschaft vergönnt gewesen wäre. Clare heic loci scribo, sagt er einmal bei einer solchen Gelegenheit in der Physica subterranea, quoniam ab improbis Sophistis et Philosophicidis persecundus, vix per horam vitae tutus sum, optaremque, ut aliqui ea ad finem perducerent, quorum ego heic loci posui fundamentum. Sein Wunsch ging in Erfüllung, indem Stahl die von Becher geäußerten theoretischen Ansichten weiter fortbildete. Gleich bei seinem ersten literarischen Auftreten zeigt sich Stahl als Anhänger der Becher'schen Lehre; seine Zymotechnia fundamentalis, seu fermentationis theoria generalis, qua nobilissimae hujus artis causae et effectus eruuntur, simulque experimentum novum sulphur rerum arte producendi et alia utilia experimenta atque observata inseruntur, welche 1697 erschien, enthält schon seine Zustimmung zu Becher's Ansicht, daß der Schwefel denselben verbrennlichen Stoff (Becher's terra pinguis) enthalte, wie die Metalle, und daß die Schwefelsäure der andere Bestandtheil des Schwefels sei, gerade wie der Metallkalk der andere Bestandtheil eines Metalls. Das angekündigte experimentum novum sollte hierfur den Beweis liefern, indem nach ihm eine Reduction der Schwefelsäure zu Schwefel auf demselben Wege bewerkstelligt wird, auf welchem die der Metalle vor sich geht; durch Erhitzung mit Kohle. Zu diesem Ende wurde die Schwefelsäure erst an Alkali gebunden, dann mit Kohle erhitzt, wo sich jetzt neu gebildeter Schwefel aus der Schwefelleber durch Säuren ausscheiden lasse. Seine Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle und die Verbrennung entwickelte Stahl 1702 weitläufiger, wo er Becher's Physica subterranea neu herausgab; er beklagt hier, daß dies Werk so wenig Anerkennung gefunden habe, und sucht ihm diese besonders durch sein beigefügtes Specimen Becherianum zu erwirken. Stahl sagt in dem letztern nochmals bestimmt, daß die verkalkbaren Metalle aus einer besondern brennbaren Substanz und Metallkalk zusammengesetzt sind: Ignobilia metalla continent substantiam inflammabilem, quae nudo igne aperto in auras abiens, metallum in cinerem fatiscens relinquit. Reduction der Metallkalke ist Vereinigung mit dieser brennbaren Substanz: Metallis ita combustis non licet in metallicam suam faciem reverti per quodcunque aliud experimentum vel additamentum, nisi quod materiam

Stahl's Ansichten über Verbrennung und Verkalkung.

talem inflammabilem illis iterum communicare atque insinuare possit.

Einführung des Begriffs des Phlogiston durch Stahl.

Jene brennbare Subſtanz, welche man bisher bald als sulphur oder sulphureitas, bald als oleum oder pinguetudo oder terra pinguis unterſchieden hatte, und welche nach Stahl nicht Feuer ſelbſt, ſondern nur die Bedingung der Entſtehung des Feuers iſt, nannte er Phlogiſton: Ad substantiam ipsam mixti, ut ingrediens, ut materiale principium et pars totius compositi constitutiva, concurrit materia et principium ignis, non ipse ignis. Ego Phlogiston appellare coepi, nempe primum ignescibile et inflammabile, directe atque eminenter ad calorem suscipiendum habile principium; nempe si in mixto aliquo cum aliis principiis concurrat. An einer andern Stelle definirt er das Phlogiſton als materiale et corporeum principium, quod solo citatissimo motu ignis fiat Es iſt die Subſtanz, durch deren Abſcheidung die Metalle zu Kalken werden; solo urendi actu, in libero aëre, substantia haec e mineralibus et pluribus metallis ita absumitur, ut tota prior compages in cineris speciem dilibatur; id quod manifestum est in plumbo, stanno, cupro, ferro etc., quae singula, levi ustione continuata, ita in cineres abeunt, dum portio haec, de qua nobis hucusque sermo est, igneo motu in auras exhalat. Als Phlogiſton bezeichnet alſo Stahl das Princip des Brennbarſeins, nicht ganz dem Begriffe des griechiſchen Wortes entſprechend, welches Verbranntes bezeichnet und nicht Brennbares, was die Chemiker jener Zeit darunter verſtanden. Dieſer Ausdruck iſt indeß von ihm nicht zuerſt gebraucht, ſondern nur ſchärfer definirt und allgemeiner eingeführt worden. Denn ich finde in Boyle's ſchon 1661, alſo lange vor Stahl, gedrucktem Chemista scepticus folgende Citation aus Sennert's Schriften: Ubicunque pluribus eaedem affectiones et qualitates insunt, per commune quoddam principium insint, necesse est. At colores, odores, sapores, esse *φλογιστόν* (brennbar ſein), et similia alia, mineralibus, metallis, plantis, animalibus insunt. Aber ſo wenig kam dieſe Bezeichnung in Aufnahme, daß Stahl ſie als eine neue vorſchlagen und einführen mußte. — Seine Verbrennungstheorie und ſeine Anſichten über die Metalle entwickelte Stahl ſpäter, außer in ſeinen Vorleſungen, die dann auch als Lehrbücher erſchienen, hauptſächlich in ſeinen »zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem ſogenannten Sulphure« (1718). Nach einer Einleitung, welche die Ausbildung der Scheidekunſt durch die ihm vorhergehenden Chemiker zum Gegenſtande hat, und nach einer gebührenden

Einführung des Begriffs Phlogiston.

Anerkennung der Verdienste Becher's, geht Stahl in dieser Schrift zu dem Beweis über, daß eine Menge der wichtigsten chemischen Fragen nicht beachtet, eine Menge der nothwendigsten Erklärungen von den Chemikern seiner Zeit nicht gegeben würden. Er führt zahlreiche Beispiele auf, besonders aber verweilt er dabei, daß die Verbrennung und Verkalkung schlecht erklärt werden. »Wer hat von diesem Ereignisse« (dem Verkalken der Metalle) »nur einige scheinbare wahre Ursache angemerkt?« fragt Stahl. »Es ist zwar von dem verbrennlichen Schwefel der Metalle vieles Reden, indeß haben geübte Chymici das größeste Recht, sich über solche wortgelehrte Dichter zu beschweren, daß sie mit ihrem Schwefel durch alles, was sie nicht verstehen, hindurchfahren. — — Diese prophezeien alle, doch unwissend und ohne rechten Verstand, welcher wohl darin zu finden wäre, nicht daß der Schwefel, aber wohl in dem Schwefel, eben dasselbige brennende Grundwesen sei, was auch in den Metallen, ja allen verbrennlichen Dingen, das wahre eigentliche und specifique brennliche Hauptwesen ausmachet.« Dieses Grundwesen, die Bedingung der Verbrennlichkeit, ist in allen brennbaren Substanzen dasselbe: »es ist vor die Augen zu legen, daß sowohl in dem Fett, da man die Schuhe mit schmieret, als in dem Schwefel aus den Bergwerken und allen verbrennlichen halben und ganzen Metallen in der That einerlei und eben dasselbige Wesen sei, was die Verbrennlichkeit eigentlichst giebt und machet.« In Bezug auf die Benennung dieses Grundwesens sagt er hier: »Es ist meines Erachtens das vernunftgemäßeste, wenn man es von seinen allgemeinen Wirkungen benennt. Und dieserwegen habe ich es mit dem griechischen Namen Phlogiston, zu deutsch brennlich, beleget.« Bei einigen Substanzen wird bei der Verbrennung dieses Phlogiston ganz als Feuer abgeschieden, bei anderen nur theilweise als Feuer, theilweise in seiner eigenthümlichen Form, als Ruß, welchen Stahl als das möglichst rein darzustellende Phlogiston ansieht. Von dem aus der Verbrennung des Terpenthinöls dargestellten Ruß sagt er z. B.: »es ergiebt sich von selbsten, daß er das wahre Principium, sowohl der Fettigkeit, als der Brennlichkeit gewesen«, denn an der Luft angezündet, verbrenne er ohne allen Rückstand. Die Identität des Brennbaren in den Metallen und den Vegetabilien sucht er nun besonders nachzuweisen, sodann, daß das Phlogiston etwas ganz Anderes sei, als der gemeine Schwefel (seine Hauptgründe dafür habe ich Seite 78 mitgetheilt), und endlich weitläufig, wie der Schwefel selbst zusammengesetzt sei.

Stahl's Ansichten über die Entstehung der Metalle.

Was die Entstehung der Metalle angeht, welche wir hier noch einmal berühren wollen, so weicht Stahl von Becher ab. Dieser hatte noch fortdauernde allmälige Bildung derselben und ihrer Erze angenommen (vergl. S. 110); Stahl hingegen spricht in seiner Schrift von dem sulphure aus, weit wahrscheinlicher sei es, »daß die ganghaftig befindlichen Erze, stracks von Anfang, in die allerweiseste Eintheilung, Befestigung und Auszierung der Erde mit eingelegt und eingeschaffen worden«. Er verspottet Diejenigen, welche glauben, die unedlen Metalle würden mit der Zeit besser, reifer, garer, den edlen Metallen ähnlicher; er verweiset sie auf die Bergwerke, aus denen man seit Jahrtausenden unedles Metall entnehme, ohne daß das, was man jetzt gewinne, edler oder von der Zeit garer gekocht sei, als das früher geförderte. »Die britannischen Cassiterides sind nun über 2000 Jahre bekannt, und ist doch die Küche so übel bestellt, daß man sich jeden Gedanken vergehen lässet, daß das Zinn einmal ausgekocht sein möchte. Es ist eine eigene Art Windeier« (die unedlen Metalle), »sie wollen nicht hart werden.«

Aufnahme der Phlogistontheorie.

Wir haben eben die Grundzüge der Phlogistontheorie dargestellt, wie sie Stahl entwickelte und welche seine Schüler bald weiter ausarbeiteten. Neben Neumann, Pott, Eller und Marggraf, welche als die vorzüglichsten Repräsentanten dieser Theorie in Deutschland schon im . Theil besprochen wurden, ist Juncker *) hier noch hervorzuheben, dessen Conspectus chemiae theoretico-practicae in forma Tabularum repraesentatus, in quibus physica, praesertim subterranea (d. i. mineralische oder unorganische Chemie) et corporum naturalium principia, habitus inter se, proprietates, vires et usus ——e dogmatibus Becheri et Stahlii potissimum explicantur (zuerst 1730) eine der vorzüglichsten Autoritäten für die Phlogistontheorie abgab. In Frankreich findet man bald nach 1700 Stahl's Ansichten gekannt und benutzt, aber dadurch verändert, daß man statt der von ihm gegebenen Namen die älteren braucht, und Stahl's Lehren ausspricht, als ob sie eine unmittelbare Folge der früheren Meinungen seien. So nennt Homberg den brennbaren Bestandtheil der Metalle hartnäckig immer noch Schwefel, ob er gleich weiß, daß er von dem gemei-

*) Johann Juncker, 1683 zu Lehndorf in Hessen geboren, starb 1759 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Halle.

nen Schwefel verſchieden iſt, und er braucht lieber in einer Abhandlung von 1703 den Ausdruck soufre du soufre commun, als daß er ſich dazu bequemt, die Bezeichnung Phlogiſton anzunehmen; noch 1710 bezeichnete er das Princip der Verbrennlichkeit als Schwefel, und ſuchte zu beweiſen, in den verbrennlichen Mineralien und in den vegetabiliſchen Subſtanzen ſei Schwefel von einerlei Art enthalten. Ebenſo drückt St. F. Geoffroy noch 1718 denſelben Begriff durch soufre principe oder principe huileux aus, an die früheren unklaren Bezeichnungen sulphur und oleum ſich lieber anſchließend, als an Stahl's Phlogiſton, und erſt Macquer ließ hier Stahl's Verdienſten die gehörige Anerkennung zu Theil werden. Gehen wir indeß von den Chemikern, welche die phlogiſtiſche Theorie benutzten, ohne ſich als Anhänger Stahl's zu bekennen, zu denen über, deren Nichtübereinſtimmung mit des Letztern Lehre offen vorliegt. Wir wollen hier zuerſt die abweichenden Anſichten derjenigen Forſcher kurz angeben, welche ohne reformirende Wirkung geblieben ſind, und dann genauer erörtern, welche Arbeiten zu dem Umſturze der Phlogiſtontheorie hinführten.

Aufnahme der Phlogiſtontheorie.

Unter Stahl's Zeitgenoſſen ſind Fr. Hoffmann und Boerhave die bedeutendſten Autoritäten, welche ſich gegen des Erſtern Theorie ausgeſprochen haben. Hoffmann ſtimmte in einzelnen Stücken mit der Lehre vom Phlogiſton überein, und nahm ſelbſt letztere Bezeichnung für den Beſtandtheil der Körper, welcher ihre Verbrennlichkeit bedinge, an; den Schwefel z. B. betrachtete er als zuſammengeſetzt aus Säure und Phlogiſton, welches letztere in den Fetten und ätheriſchen Oelen am reichlichſten enthalten ſei; acidum, si accenditur sulphur et ejus vapor colligitur, ad oculum sisti potest; substantia vero illa altera phlogista ejus solutione in oleo tam expresso, quam destillato, se sensibus offert, ſagt er in der Sammlung ſeiner Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722). Aber in den Metallen nahm er kein Phlogiſton an, er glaubte nicht, daß die Verkalkung auf einem Verluſte des Metalls an einem Beſtandtheil beruhe, ſondern er hielt es für wahrſcheinlicher, daß Verkalkung die Verbindung des Metalls mit einem Stoffe ſei, den er als Schwefelſäure bezeichnete. Bei dem Röſten der (ſchwefelhaltigen) Erze bleibe das Metall verkalkt zurück, und zwar weil es Schwefelſäure aufgenommen habe, welche in dem Schwefel enthalten geweſen ſei, deſſen Phlogiſton bei der Verkalkung ſich ausgeſchieden habe. Jede Verkalkung beruhe auf der Aufnahme ſolcher Schwefel-

Abweichende Anſichten anderer Chemiker. Fr. Hoffmann's.

Fr. Hoffmann's Ansichten über die Verkalkung.

säure, und Reduction sei Entziehung dieser Säure, welche mit Metall verbunden den Kalk bilde, nicht Zuführung eines Stoffes, welcher mit Kalk verbunden das Metall bilde (welches letztere Stahl's Meinung war). In dem Abschnitt des eben angeführten Werks, wo er seine experimenta circa mirabilem carbonum virtutem bespricht, drückt er sich hierüber folgendermaßen aus: In metallurgicis laboribus res notatu digna est, quod minerae joviales, item ferreae, cupreae et plumbeae, calces quoque antimoniales, item scoriae et vitra metallorum, non in purum metallum vel minerale suum liquari possint, nisi carbones immediate accedant et misceantur, ac demum subministrato aperto igne fundantur. Utrum hac ratione, quae nonnullorum est sententia, quippiam istius, quod in carbonibus latet, phlogisti, in ipsam metallicam mixtionem simul transeat, et id, quod igne vel additione aliarum rerum in calcinatione absumtum est, restituat, — an potius tantum hoc modo separetur illud, quod eorum fluxilitatem impedit, res non tam clara atque evidens est, quin accuratiorem adhuc mereatur inquisitionem. — Nos rem ita explicavimus: inhaerescit mineris metallicis sulphuris acidum, quia per leniorem praecedentem calcinationem pars oleosa et inflammabilis avolat; metallorum quoque ac mineralium calces ac vitra identidem acido, quod intime poros penetrat et particularum figuram et situm immutat, debentur; hoc acido sale, tanquam causa, sublato, reditus fit in pristinum corpus. Indicantur itaque ea, quae intime penetrant, et quae acidum absorbendi potentia pollent, quo spectant maxime carbones, qui in flammam redacti, corporibus reducendis non modo immediate ignem subministrant, sed et simul oleoso et rarefactivo alcalino volatili suo principio intimos poros, ubi acidum occultum est, ingrediuntur, illud absorbent, et sic metallum restituunt. — Diese Ansicht Hoffmann's fand indeß nicht viele Anhänger; abgesehen von der Unzulänglichkeit seiner Beweisführung, daß in den Kalken eine solche Säure enthalten sei, stand seine Erklärung der Stahl's weit an Klarheit und auch an Consequenz nach, sofern Stahl die Bildung der Säure aus Schwefel und der Kalke aus Metallen als analoge, Hoffmann aber als entgegengesetzte betrachtete, da nach ihm sich die Säure aus Schwefel durch Zerlegung des letztern, der Kalk aus Metall durch Verbindung des letztern bilden soll.

Boerhave's Ansichten.

Boerhave erkennt in seinen Elementis Chemiae (1732) die Stahl'sche Theorie nicht an; er beginnt die Darstellung der Lehre von der Ver-

brennung damit, daß er ſagt, bei dieſem Gegenſtande mehr als bei jedem andern müſſe man ſich vor der Speculation hüten und nur empiriſch forſchen, und namentlich jede Hypotheſe meiden. Oportebit abstinere quam severissime ab omni speculatione in sola mente nata, neque indulgere quam minimum ulli, utcunque plausibili figmento, nulli servire precario assumtae sententiae, nisi velimus per dubia nosmet incertos dare et praecipites. Die Vernachläſſigung dieſer Vorſicht habe zu großen Irrthümern in der Chemie und Phyſik geführt, und ebenſo in der Medicin, wo Aerzte ſich mit Fragen, die mit den Unterſuchungen über Wärmeerzeugung in Zuſammenhang ſtehen, beſchäftigt hätten. — Auch Boerhave nimmt indeß in allen verbrennlichen Körpern einen beſondern Beſtandtheil an, der ſie verbrennlich mache, und glaubt, daß die Verbrennung mit der Abſcheidung dieſes Beſtandtheils verbunden ſei, und daß das Zurückbleibende der andere, unverbrennliche Beſtandtheil ſei. Was in einem Körper verbrennlich iſt, nennt er das pabulum ignis, in dem Schwefel oleum. Die Verbrennung des letztern zeigt auch nach Boerhave, daß dieſer Körper aus einem ſauren und einem brennbaren öligen Beſtandtheil zuſammengeſetzt iſt. Sulphuris oleosa, combustibilis pars dum in igne deflagrat, pars salina acidissima, oleo vitrioli simillima nascitur. Allein er ſcheint nicht die pabula ignis in den verſchiedenen verbrennlichen Stoffen als einen einzigen beſondern Körper anzuſehen, und er ſpricht ſich namentlich gegen die Anſicht über die Zuſammenſetzung der Metalle aus, nach welcher in ihnen Erde (Metallkalk) mit einem verbrennlichen Stoffe gemiſcht enthalten ſei; er führt weitläufig den Beweis, daß aus den Metallen nichts dargeſtellt werden könne, was den Namen Erde verdiene; in einigen Metallen nimmt er hingegen Schwefel als Beſtandtheil an, und in Bezug hierauf ſtellt er einmal, bei Gelegenheit der Verkalkung des Bleies, Fragen auf, welche an Stahl's Theorie erinnern. Im Allgemeinen betrachtet zwar Boerhave die Kalke als nicht weſentlich, ſondern nur der Form nach, von den Metallen verſchieden; deßhalb ſagt er: Quam mire latere varia forma abscondente queunt metalla, quam facile inde iterum apparere, und fragt dann: an sulphurea quadam parte ablata, vitrescunt (ſich verkalken) metalla in igne? Sic vitri stibiati confectio suadet, suadent alia. An, reddito sulphure hoc, metallica forma redit? Multa id docent, in plumbo praecipue. Doch ſpricht er ſich nicht dieſe Fragen beſtimmt bejahend aus, und lehnt ihre Aufſtellung offenbar mehr an die alchemiſtiſche Anſicht vom Schwefel, als an die Stahl's

Boerhave's Anſichten über die Verbrennung und Verkalkung.

vom Phlogiston an, wie denn seine Meinung über die Zusammensetzung der Metalle sich überhaupt der der Alchemisten nähert (vergl. S. 101). Was nach Boerhave bei der Verbrennung vor sich geht, darauf werde ich weiter unten zurückkommen, wo ich über die verschiedenen Ansichten, weßhalb Luftzutritt bei der Verbrennung nöthig ist, zu berichten habe.

Solche Aussprüche gegen Stahl's Lehre von der Zusammensetzung der Metalle und gegen seine Phlogistontheorie fanden damals keine Anhänger; alle bedeutenderen Chemiker während der ersten drei Viertel des 18. Jahrhunderts erkannten diese Theorie als wahr an, und unbestreitbar ist für sie, daß sie einen großen Fortschritt in der Fähigkeit, chemische Erscheinungen unter allgemeineren Gesichtspunkten zu betrachten, in sich schloß, daß sie die damals am besten studirten Erscheinungen sehr genügend erklärte. Keine Verminderung ihrer Autorität bewirkten die Zweifel, welche ausgezeichnete Gelehrte aus anderen Zweigen der Naturforschung gegen die Existenz des Phlogistons aussprachen. Der bedeutendste unter diesen ist Buffon, welcher in dem zweiten Supplementbande zu seiner Histoire naturelle (1774) geradezu erklärte, das Phlogiston existire mehr in den Systemen der Chemiker, als in der Natur, es sei keine einfache Substanz, sondern eine Verbindung von Luft und Feuer, und die Begriffe, welche man über dieses, ohne genügenden Grund angenommene, Princip aufstelle, seien dunkel und unvollständig. Macquer, welcher damals in Frankreich der bedeutendste Repräsentant der phlogistischen Theorie war, ließ diese Schmähung nicht ungestraft; Buffon ist gemeint, wenn Macquer in seinem Wörterbuche (1778) — da, wo er über die Ursache der Kausticität handelt, und im Allgemeinen den Grundsatz aufstellt, die Existenz einer Substanz lasse sich erweisen, ohne daß man sie zu isoliren und in einer Flasche eingeschlossen vorzuzeigen nöthig habe, und aus der bloßen Nichtdarstellbarkeit dürfe auf die Nichtexistenz keineswegs geschlossen werden, — bemerkt, diese elende Art, das Dasein einer Substanz zu bezweifeln, sei doch von einem gewissen Mann gebraucht worden, welcher sich in große chemische Untersuchungen mengen wolle, ohne von dieser Wissenschaft etwas zu verstehen. Höflicher und ausführlicher antwortet dann Macquer noch an Buffon da, wo er die Lehre vom Phlogiston selbst auseinandersetzt, und er sucht hier die Annahme dieser Substanz durch die schon von Stahl gegebenen Gründe zu rechtfertigen.

Buffon's Einwürfe gegen die Phlogistontheorie.

In großer Anzahl lagen indeß zu dieser Zeit schon Beobachtungen vor, deren nachmalige Bestätigung, Erweiterung und richtige Deutung plötzlich die Phlogistontheorie stürzte. Diese Beobachtungen gingen darauf, daß die Metalle bei ihrer Calcination schwerer werden, obgleich sie nach der phlogistischen Lehre dabei einen Bestandtheil, das Phlogiston, verlieren sollen; sie lehrten zugleich den Einfluß kennen, welchen die Luft bei der Verkalkung und Verbrennung ausübt. Gehen wir von diesen zahlreichen Beobachtungen zuerst diejenigen durch, welche die Thatsache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung außer Zweifel setzten, aber gar nicht oder unrichtig erklärten, und betrachten wir nachher abgesondert diejenigen, welche mit der Auffindung der richtigen Erklärung in mehr oder weniger nahem Zusammenhange stehen.

Uebergang zu dem Sturze der Phlogistontheorie. — Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

Schon Geber scheint bemerkt zu haben, daß Blei und Zinn bei ihrer Verwandlung in Kalke schwerer werden; er drückt aber seine Wahrnehmung nur undeutlich aus. Er sagt in der Summa perfectionis magisterii von dem Blei, aus ihm lasse sich Silber gewinnen, und zeigt hiermit höchstwahrscheinlich seine Kenntniß an, daß das gewöhnliche Blei bei der Cuvellation, welche er vorzugsweise als artificium oder magisterium (Kunst- oder Meisterstück) bezeichnet, etwas Silber giebt. Ex plumbo per nostrum artificium de facili argentum formamus, drückt er sich aus; non conservat proprium pondus in transmutatione, sed mutatur in novum pondus; und von dem Zinn sagt er: pondus acquirit in magisterio. — Später wurde diese Gewichtszunahme wenig beachtet, bei den übrigen Chemikern aus dem Zeitalter der Alchemie finden wir keine Angaben darüber; nur Paul Eck von Sulzbach, dessen Clavis philosophorum, dem Datum der darin näher angegebenen Experimente zufolge, um 1490 ausgearbeitet wurde, spricht hier bestimmt davon, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, und beschreibt seine über diesen Gegenstand an Quecksilber und Quecksilberamalgam, die er verkalkte, angestellten Versuche.

Geber.

Paul Eck.

Um so mehr Beobachtungen liegen aus dem 16. und 17. Jahrhundert über diesen Gegenstand vor. Cardanus nach seiner Schrift: de rerum subtilitate (1553), hatte die Gewichtszunahme bei der Verkalkung des Bleies wahrgenommen, und erklärte sie durch die Entweichung der himmlischen Wärme (der Feuermaterie, vergl. unten über das negative Gewicht des Phlogistons), welche dem reguliniſchen Metalle sein Leben gegeben habe

Cardanus.

Beobachtung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung. Scaliger.

(vergl. Seite 105). — Scaliger*) hingegen erklärte dieselbe Beobachtung durch die Verzehrung der in dem Metall eingeschlossen gewesenen Lufttheilchen, wodurch der Kalk specifisch schwerer werden müsse, was er mit der Zunahme der absoluten Schwere verwechselte. Diese Erklärung finden wir später bei Kunkel und bei Stahl's Schülern wieder (vergl. unten Kunkel's und Juncker's Ansichten). Viele Beobachtungen über diesen Gegenstand wurden an dem Antimon gemacht; so bemerkte

Hamerus Poppius.

schon Hamerus Poppius, ein deutscher Arzt, in seiner Basilica Antimonii, sive expositio naturae Antimonii (1618), daß das Gewicht desselben bei dem Verkalken mittelst des Brennspiegels eher zu- als abnimmt; licet copiosus fumus multum de antimonio dissipari arguat, tamen antimonii pondus post calcinationem auctum potius quam diminutum de-

Lefèvre.

prehenditur. — Ausführlicher besprach dieses Verhalten Lefèvre in seinem Traité de chymie (1660), und bestimmte genauer die Gewichtszunahme, welche an dem Antimon in dem Focus eines Brennglases stattfindet, und die er sich als auf der Fixirung von Lichtmaterie beruhend vorstellte.

Tachenius.

— Tachenius stellte (1666) in seinem Hippocrates chemicus fest, daß das Blei, wenn es zu Mennige gebrannt wird, um Ein Zehntel an Gewicht zunimmt, bei der Reduction aber das frühere Gewicht wieder zeigt, und er schrieb diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung auf Rechnung einer Säure, welche in der Holzflamme enthalten sei und von dem Bleikalke absorbirt

Duclos.

werde. — Der französische Akademiker Duclos stellte 1667 Versuche über die Zunahme des Gewichts an, welche das metallische Antimon in dem Focus eines Brennspiegels zeigt; er fand den Kalk um Ein Zehntel schwerer als das angewandte Metall, und glaubte diese Erscheinung durch die Annahme erklären zu können, der Kalk verbinde sich mit schwefligen Theilchen, welche in der Luft enthalten seien.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Die eben mitgetheilten Erklärungen blieben ohne wesentlichen Einfluß auf die theoretischen Ansichten, welche man später über das Phänomen der

*) Julius Cäsar Scaliger, ein bekannter Polyhistor des 16. Jahrhunderts, war 1484 zu Riva am Gardasee geboren. Nachdem er in seinen früheren Jahren abwechselnd in Kriegsdiensten gestanden und zwischendurch mit Philosophie und Medicin sich beschäftigt hatte, ließ er sich 1532 zu Agen in Frankreich (Departement des Lot und der Garonne) nieder, wo er 1558 starb. Gegen Cardanus schrieb er seine Exercitationes exotericas adversus Cardanum de subtilitate; von seinen Schriften schlägt sonst noch in die Chemie ein seine Doctrina vera Alchymiae atque artis metallicae.

Gewichtszunahme bei der Verkalkung hegte. Um die Mitte des 17ten Jahrhunderts macht sich eine andere Vorstellung dafür geltend, man betrachtet nämlich jene Erscheinung als auf dem Zutritt ponderabler Feuermaterie beruhend. Dieſe letztere Ansicht zählt so bedeutende Autoritäten zu ihren Anhängern, daß wir bei ihrer Betrachtung etwas weitläufiger verweilen müſſen.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Becher, welcher zuerst die phlogistische Vorstellung für die Verkalkung der Metalle gab, daß sie hierbei das allgemeine Princip des Brennbarseins verlieren, ließ sich in dieſer seiner Ansicht nicht irre machen durch die ihm wohlbekannte Thatsache, daß die Metalle bei der Verkalkung, wo sie einen solchen Verlust erleiden sollen, doch nicht leichter werden, sondern im Gegentheil an Gewicht zunehmen; er erklärte vielmehr das letztere als eine den Proceß der Verkalkung nur begleitende, dafür nicht wesentliche, Erscheinung, welche auf der Vereinigung des Kalkes mit wägbarer Feuermaterie beruhe. In seiner Physica subterranea (1669) fährt er, nachdem er die Verbrennung als eine Zertheilung des verbrennlichen Körpers (Seite 108) betrachtet hat, folgendermaßen fort: Nunc a disjunctione continuitatis ad alterum progrediamur, nempe alterationem gravitatis, quae proxime continuitatem seu quantitatem sequitur. Hanc vero igne alterari certissimum est, nam stannum, licet per se in cineres redigatur, gravius tamen fit, et antimonium, speculo caustico calcinatum, licet multas particulas evaporet, gravius tamen fit. Et capellas, si probe cum injecto metallo ponderes, licet multum metalli videatur evaporare, si tamen eas postea ponderes, invenies notabiliter graviores existere, quam antea in toto cum metallis et omnibus additis erant. Hanc gravitatem igne causatam, Peripatetici non libenter audiunt; qui imaginariis tantum qualitatibus, et nudis vocabulis, ignis potentiam tribuunt, substantiamque esse negant; at si non sit substantia, quomodo corpora reddet graviora? — Clarum ergo erit, metalla igne tractata, sine ulla alia additione, graviora reddi, id est, in gravitate mutari. Hoc vero solo coctionis vocabulo fieri, sine corpusculorum interpositione et interventu, absurdum et durum est. — — Statuendum ergo, ab igne particulas prodire, quae in corpora agunt, et in iis pro subjecti tamen varietate figuntur, unde major gravitas. Und allgemein: Practici, omnia corpora reverberii igne tractata rufescere et graviora reddi, cernunt; merito et coloris et gravitatis causam igneis particulis, subjecto reverberii igne tractato inhaerentibus, adscribent.

Becher.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie. Boyle.

Eine vorzügliche Autorität gewann diese Ansicht an Boyle, welcher sich hauptsächlich in seinen Abhandlungen: Experimenta nova, quibus ostenditur, posse partes ignis et flammae reddi stabiles ponderabilesque und Detecta penetrabilitas vitri a ponderabilibus partibus flammae (1673) dafür aussprach. Boyle bezweifelt hier, daß die Verkalkung lediglich als auf der Ausscheidung eines Bestandtheils des Metalls beruhend angesehen werden könne, welchen man mitunter (wie z. B. Geber, Seite 104, Agricola (Seite 105) und Libavius (Seite 106 dieses Theils) als Feuchtigkeit bezeichnet habe, und daß der zurückbleibende Kalk nichts weiter als der erdige Bestandtheil, nur ein Educt, des Metalls sei. Cum enim passim supponatur, drückt sich Boyle aus, in calcinatione magnam partem corporis dispelli, nec nisi terram, cui Chymici jungunt sal fixum, restitare; cumque ipsi Philosophi Mechanici (horum quippe duo vel tres de calcinatione sunt locuti) sentiant, multum dissipari ignis violentia, partes radicales, dum humiditate sua magis radicali et fixa privantur, in particulas siccas fragilesque converti: cum, inquam, haec placita foveantur circa calcinationem, videtur equidem, non rite ea formata esse, nec obtinere universim, quando quidem applicari minimum nequeunt metallis istis, in quae peracta experimenta nostra fuere. Etenim ex eis apparet ullam quantitatem, dignam notatu, humidarum fugaciumque partium in calcinatione fuisse dissipatam, sed id omnino et manifeste admodum apparet, hac operatione metalla plus acquisivisse ponderis, quam deperdidisse; adeo ut praecipuum metalli pondus remaneret integrum, tantum abest ut esset vel elementaris terra, juxta sensum Peripateticum (die Aristotelische elementare Erde), vel compositum terrae et salis fixi, ut Chymici passim de calce plumbi sentiunt. Diese Gewichtsvermehrung könne nur von dem Zutritt der wägbaren Feuermaterie herrühren, meint nun Boyle; unde potest hoc absolutae gravitatis incrementum, in metallis merae flammae expositis a nobis observatum, deduci, nisi ex partibus quibusdam ponderabilibus flammae? Und auf ebenderselben Ursache, meint er in seiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675), beruhe die Bildung des Quecksilberoxyds, des Mercurii praecipitati per se; auch in diese Zusammensetzung gehen nach ihm Theilchen aus dem Feuer, die er hier mit salzartigen vergleicht, ein: I have not been without suspicions, that in philosophical strictness this praecipitate may not be made per se, but

that some penetrating igneous particles, especially salines, may have associated themselves with the mercurial corpuscles.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

Zu gleicher Zeit mit Boyle gab N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) eine ganz übereinstimmende Erklärung für die Gewichtszunahme der Metalle, zunächst des Bleies, bei der Verkalkung. Er sagt: Il arrive un effet dans la calcination du plomb et dans celles de plusieurs autres matières, lequel merite bien, qu'on y fasse quelque reflexion; c'est que quoyque par l'action du feu il se dissipe des parties sulphureuses ou volatiles du plomb, qui le doivent faire diminuer en pesanteur; néanmoins après une longue calcination on trouve qu'au lieu de peser moins qu'il ne faisoit, il pese d'avantage. — Quelques-uns, tachant d'expliquer ce phénomène, disent que tandis que la violence de la flamme ouvre et divise les parties de la chaux du plomb, l'acide des bois ou des autres matières qui brûlent, s'insinue dans les pores de cette chaux; mais cette raison n'aura pas de lieu quand on considerera, que cette augmentation se fait aussi-bien lors qu'on calcine le plomb avec le charbon seul, qu'avec le bois; car le charbon ne contient qu'un sel fixe, qui demeure dans les cendres, et qui ne monte point. — Il vaut donc mieux rapporter cet effet à ce que les pores du plomb sont disposez, en sorte que les corpuscules du feu s'y étant insinuez, ils demeurent liez et aglutine dans les parties pliantes et embarrassantes du métal sans en pouvoir sortir; et ils en augmentent le poids. — Si l'on revivifie (reducirt) cette chaux de plomb par la fusion, les parties se rapprochent et expriment les petits corps ignées qui étaient interceptez; le plomb alors demeure moins pesant, qu'il n'estoit avant qu'on l'eust reduit en chaux, à cause de la perte qui s'est faite des parties sulphureuses. — Dieselbe Ansicht entwickelte Lemery noch ausführlicher in den Memoiren der Pariser Akademie für 1709; er gab hier an, daß Blei, Zinn, Spießglanz und Queckſilber dieſe Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeigen, und ſuchte nochmals zu beweiſen, daß die Urſache nicht in der Durchdringung des Kalkes durch eine Säure aus der Flamme liegen könne, denn auch in ſolchen Gefäßen nehme das Metall bei der Verkalkung an Gewicht zu, welche für die ſtärkſten Säuren undurchdringlich ſeien. Nur die Feuermaterie ſei ſo fein, daß ſie hier hindurchgehen könne, um ſich mit dem Kalke zu vereinigen; zudem trete auch bei der Verkalkung durch Concentration der Sonnenſtrahlen

N. Lemery.

Erklärung durch Annahme einer ponderablen Feuermaterie.

eine ſolche Gewichtszunahme ein, wo doch an eine Säure gar nicht zu denken ſei.

Becher's, Lemery's und Boyle's Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den meiſten Chemikern angenommen; Kunkel ſagt von ihr in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen, darin gehandelt wird von denen Principiis chymicis« (1677), ſie ſei die allgemein anerkannte, ohne indeß ſelbſt daran zu glauben (vergl. weiter unten die abweichenden Erklärungen). Eben ſo äußert ſich Homberg in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1700: Nous avons des exemples incontestables, où la matière du feu s'introduit dans certains corps, y reste long-temps et augmente la pesanteur de ces corps, comme nous voyons dans le regule d'antimoine calciné au miroir ardent; on ne peut pas dire que l'augmentation du poids du regule vienne des sels volatils ou de l'huile du charbon qui se serait introduit dans les interstices du regule, parceque le feu des charbons ne l'a pas touché. On est donc obligé d'admettre ici une introduction des particules du feu, qui restent dans le corps du regule, et qui le rendent plus pesant, qu'il n'était avant la calcination.

Homberg.

Beſtreitung, daß das Feuer wägbar ſei.

Allen dieſen Erklärungen liegt die Anſicht zu Grunde, das Feuer ſei ein eigenthümlicher, mit Gewicht begabter Körper, eine ponderable Subſtanz. Dieſe Anſicht war in dem 16ten Jahrhundert die von vielen Chemikern angenommene; ſie leitet ſich ab von der Lehre der früheren Philoſophen über die vier Elemente, wo auch das Feuer als ein Körper betrachtet wurde, welcher ponderablen Stoffen, wie Waſſer und Erde, vergleichbar ſei. Die Anhänger dieſer Lehre hatten nur früher behauptet, das Feuer ſei abſolut leicht, habe die der Schwere entgegengeſetzte Eigenſchaft, ein Beſtreben, ſich von unſerm Weltkörper weg zu entfernen. Zu dieſer Meinung kehrten die Chemiker des 18ten Jahrhunderts zurück; die des 17ten hingegen legten dem Feuer Schwere in demſelben Sinne, wie der Erde, den Metallen ꝛc., bei; ſie betrachteten es als einen gegen unſern Weltkörper gravitirenden Stoff. Ausgezeichnete Autoritäten leugneten indeß damals ſchon, daß das Feuer überhaupt etwas Subſtanzielles ſei, und betrachteten es nur als eine Qualität. Van Helmont bereits hatte ſich um 1640 dagegen ausgeſprochen, daß das Feuer ein körperliches Element ſei (vergl. Theil II, Seite 273); er bereits erklärte, Brennen ſei nicht die Ausſcheidung einer

Van Helmont.

beſondern Feuermaterie, ſondern nur der glühende Zuſtand eines dampfförmigen Körpers, und der Dampf ſei eine Art Gas (Flamma est fumus accensus, fumus est corpus Gas). Dieſelben Anſichten, wie van Helmont, entwickelte Newton in ſeinen Opticks (1701); auch nach ihm iſt das Feuer nur eine Qualität, keine Subſtanz. Is not Fire a body heated so hot, as to emit light copiously? fragt Newton. For what else is a red-hot Iron that Fire? and what else is a burning Coal, than red-hot Wood? Und weiter: Is not Flame a Vapour, fume or exhalation, heated red-hot, that is so hot as to flame? For bodies do not flame, without emitting a copious fume and this fume burns in the flame. — Some bodies heated by motion or fermentation, if the heat grow intense fume copiously, and if the heat be great enough, the fumes will shine, and become flame. Metals in fusion do not flame for want of a copious fume, except spelter (Zink), which fumes copiously and thereby flames. All flaming bodies as Oil, Tallow, Wax, Wood, fossil Coals, Pitch, Sulphur, by flaming waste and vanish into burning smoak; which smoak, if the flame be put out, is very thick and visible, and sometimes smells strongly, but in flame loses its smell by burning, and according to the nature of the smoak the flame is of several colours. — Smoak passing through flame cannot grow red-hot, and red-hot smoak can have no other appearance, than that of flame.

Beſtreitung, daß das Feuer wägbar ſei.

Newton.

Durch dieſe Ausſprüche wurde der Glaube an eine Ponderabilität der Flamme, an eine ſubſtanzielle Feuermaterie erſchüttert; wir ſehen deshalb mehrere Chemiker um 1700 von den Erklärungen, welche in dieſem Glauben gegeben worden waren, abgehen. Aber damit wurde ihnen auch faſt jede Möglichkeit, die Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach damaligen Begriffen genügend zu erklären, genommen. Die Chemiker um 1700 und in den nächſtfolgenden Jahren, bis 1770 etwa, welche die Ponderabilität der Feuermaterie nicht anerkennen, laſſen ſich deßhalb gar nicht auf eine theoretiſche Deutung jener Gewichtszunahme ein und betrachten ſie als ganz unweſentlich, oder ſie geben dafür Erklärungen der ſchlechteſten und ungenügendſten Art.

Schon Kunkel ſprach ſich gegen die Annahme einer wägbaren Feuermaterie aus, deren Zutritt zu den Metallen die Gewichtszunahme bei der Verkalkung derſelben verurſache. In ſeinen chymiſchen Anmerkungen von

Kunkel's Anſicht.

Kunkel's Ansicht über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

denen Principiis chymicis (1677) berührt er auch die Frage, weßhalb diese Erscheinung eintrete. »Wie kommt es,« fragt er, »wenn ich einen Regulum Antimonii calcinire, so lange bis er nicht mehr raucht, daß er nach der Calcination immer schwerer wird, öfters auf ein Pfund wohl sechs scrupel, ja wohl eine Untz? Da doch so viel weggeraucht, welches man klärlich siehet, daß wenn alles dieses, was wegraucht, könnte gefangen werden, man mehr als drei Untzen an Gewicht herausbringen würde?« Er beschreibt nun die Anstellung des Versuches und fährt fort: »Da fragt sich's nun: wo kommt das Gewicht her? Hierauf wird insgemein geantwortet: Die particulae igneae haben sich darein insinuirt.« Ebenso wolle man durch die Calcination des Antimons im Focus eines Brennspiegels beweisen, die Sonne strahle ponderable Materie aus. Er aber erklärt die Sache anders. Poröse Körper seien immer leicht, dichte Körper aber würden von der Luft gedrückt, welche den durch sie eingenommenen Raum zu erfüllen strebe, und daher komme die Schwere dieser dichten Körper. Mit welcher Kraft die Luft strebe, den Raum, den ein solcher Körper einnehme, zu erfüllen, das heiße, wie die Luft einen solchen Körper schwer mache, könne man sehen, wenn man ein Stück Gold oder Silber in der Luft und im Wasser wiege, wo dasselbe leichter erscheine, wenn es der Einwirkung der Luft entzogen sei. Die ponderable Feuermaterie könne nicht die Ursache der Gewichtszunahme bei der Verkalkung sein, sonst müßten Capellen, welche man leer dem Feuer aussetze, gerade so an Gewicht zunehmen, wie solche, auf welchen man Blei abtreibe. Das sei aber nicht der Fall, und daraus sehe man, daß die Gewichtszunahme davon herrühre, daß das Blei die Poren der Capelle, welche bisher voll Luft gewesen seien, ausfülle, und die Capelle somit dichter, d. h. schwerer mache. — Diese Verwechselung der Begriffe zwischen dichteren oder specifisch schwereren und absolut schwereren Körpern, welcher wir schon bei Scaliger (Seite 120) begegneten, kommt auch später noch öfters vor (vergl. unten Juncker's Ansicht).

Stahl's Ansicht.

Stahl sprach sich über die Ursache dieser Gewichtszunahme gar nicht aus; die Gewichtsverhältnisse ganz vernachlässigend, legt er dem Umstande keine Wichtigkeit bei, daß die Metalle, wenn sie ihr Phlogiston verlieren, doch schwerer werden, ebensowenig wie der vermeintlichen Beobachtung, daß man bei der Reduction eines Metallkalkes nie die Quantität Metall wiedererhalte, welche zur Verfertigung des erstern angewandt worden war, sondern immer weniger. Bei der Verkalkung des Bleies, lehrt er, geht das

Phlogiſton weg, quamvis lithargirium, minium, cineres plumbi, sub ipsa sui calcinatione, majus pondus acquirant, quam ipsa prima assumta quantitas plumbi exhibuerat, wie er ſich in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ausdrückt. Bei der Reduction tritt das Phlogiſton wieder an den Bleikalk; nihilosecius in reductione perit non solum illa portio quasi supernumeraria (um welche das Gewicht bei der Verkalkung zugenommen hatte), sed interit notabile pondus de tota, quoque prima assumta quantitate. Wahrſcheinlich trug Stahl Bedenken, Becher's, Boyle's und Lemery's Erklärung durch Annahme einer Fixirung wägbarer Feuermaterie beizutreten, weil er einſah, daß dieſer Zutritt von Feuer mit ſeiner Hypotheſe von Ausſcheidung des Phlogiſtons in Geſtalt von Feuer ſich nicht vereinigen läßt. Bei ſeinen Schülern ſehen wir bald dieſe Erklärung offen beſtritten. Stahl's Anſicht.

Noch andere Chemiker jener Zeit wichen von Becher's, Boyle's und Lemery's Anſicht über die Urſache der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung ab, und näherten ſich dafür der ſchon von Tachenius gegebenen, von den Späteren aber wieder verworfenen, Erklärung. So z. B. enthalten die Acta et tentamina chymica, in laboratorio Holmiensi peracta von Urban Hiärne (1712) Beobachtungen, welche das Statthaben jener Erſcheinung vollkommen beſtätigen; dieſe ſelbſt erklärt Hiärne, wie Tachenius es gethan hatte, durch die Annahme, aus den Kohlen oder dem Holze trete ein acidum pingue et sulphureum an die Kalke und vermehre ihr Gewicht; doch geſtand er zu, daß ſich die Gewichtszunahme von Kalken, welche durch Brenngläſer bereitet ſeien, ſo nicht erklären laſſe. — Ebenſo leitete Hales in ſeinen Vegetable Staticks (1727) die Gewichtszunahme, welche das Blei zeigt, wenn es zu Mennige gebrannt wird, von dem Zutritt eines Stoffes ab, den er, wie früher Duclos (Seite 120), unbeſtimmt als Schwefel bezeichnete. — Am nachdrücklichſten aber erklärte ſich Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) dagegen, dieſe Erſcheinung als auf einer Abſorption ponderabler Feuermaterie beruhend zu betrachten; er bewies die Unrichtigkeit dieſer Anſicht dadurch, daß er große Maſſen von Metall kalt und glühend wog und keine Veränderung ihres Gewichts dabei wahrnehmen konnte; er ſchloß hieraus, die Feuermaterie, die in dem glühenden Metall ſich doch in großer Menge angehäuft befinde, ſei gewichtslos. Was die Verſuche angeht, wo bei der Verkalkung eine Gewichtszunahme beobachtet wurde, ſo meint Boerhave, dies könne Hiärne's Anſichten. Hales' Anſichten. Boerhave's Anſichten.

Boerhave's Ansichten über die Gewichtszunahme bei der Verkalkung.

wohl davon kommen, daß aus dem eisernen Löffel oder dem irdenen Gefäße, worin das Metall calcinirt worden, ponderable Theilchen dem Kalke zugetreten seien. Was aber hier eigentlich dem Metalle oder dem Metallkalke seiner Ansicht nach beigemischt werde, sagt er nicht, ebensowenig als wo er später davon spricht, das Feuer wirke nicht nur zerlegend, sondern bewirke auch manchmal Verbindungen: Ignis non est sincerum dissolvens, quod modo educat de rebus illud, quod in iis antea praeexisterat; plurima enim admiscet illo ipso tempore, quo separat alia; quid enim apparet evidentius, quam haec rei conditio? dum antimonium, ope ignis coelestis ustulatum, ingentem quidem inde fumorum copiam expellit, interea tamen simul tam magna copia admiscet, affigitque, huic calci alia corpuscula, ut moles tantum queat increscere. Si plumbum eodem artificio in minium mutatur, et hic quoque noxius vapor copia incredibili assurgit, calcem tamen factam majori pondere auget notabiliter. Hier ist also ausgesprochen, daß sich dem Kalke etwas in dem Feuer zumischt, aber nicht, was. Anderswo äußert er sich indeß, daß bei der Verkalkung manchmal wohl salzige Theilchen aus der Luft an das Metall treten können (vergleiche unten bei den Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Verkalkung).

Wie Stahl Bedenken getragen hatte, sich für Boyle's Annahme einer wägbaren Feuermaterie zu erklären, so finden wir auch bei des Erstern Schülern diese Annahme bestritten, nur mit dem Unterschiede, daß Stahl die Gewichtszunahme bei der Verkalkung gar nicht zu erklären versucht, während seine Schüler die gröbsten Unrichtigkeiten zu Tage bringen, um eine Erklärung ohne Zuziehung jener Annahme zu erkünsteln. Weitläufig handelt z. B. diesen Gegenstand Juncker in seinem Conspectus Chemiae (1730) ab, und giebt die Erklärung der räthselhaften Erscheinung in der Weise, daß er, wie schon einige Chemiker vor ihm (Scaliger z. B., vergl. Seite 120, und Kunckel, Seite 126), das absolute Gewicht mit dem specifischen verwechseln. Die Schwere der Feuermaterie leugnet Juncker auf die Versuche mit kaltem und glühendem Eisen hin, weil sich hier bei Anhäufung der Feuermaterie keine Gewichtszunahme zeige; daß eine solche bei der Verkalkung sich zeige, schreibt er auf Rechnung einer Condensation der erdigen Theile des Kalkes, welche durch die Einwirkung des Feuers vor sich gehe. Denn um so viel das Metall bei der Calcination an Gewicht zunehme, um so viel nehme es dabei an Volum ab. Wenn man regulini-

Juncker's Ansichten.

sches Antimon pulvere und ein bestimmtes Volum davon abmesse und dann calcinire, so zeige der Kalk nachher ein kleineres Volum und sei deßhalb schwerer; bei der Reduction nehme das Volum wieder zu und die Gewichtszunahme verschwinde wieder; diese letztere beruhe also nur auf einer Verminderung des erfüllten Raumes, ebenso wie Ziegel nach dem Brennen größeres Gewicht und kleinere Dimensionen haben, als vor dem Brennen, und bekannt sei es auch, daß voluminöse Substanzen, wie Wolle und Flaumfedern, um so mehr wiegen, auf einen je kleineren Raum sie zusammengepreßt seien. Junker's Ansichten.

Ueber die Aufstellung so grundfalscher Ansichten muß man sich um so mehr wundern, da Boyle schon siebzig Jahre früher, wie wir gleich berichten werden, auf das Deutlichste gezeigt hatte, daß bei der Verkalkung die absolute Schwere zwar zu-, die specifische aber abnimmt. Aus allen widersprechenden Meinungen, die wir in dem Vorhergehenden zusammengestellt haben, und welche wir später, zur Zeit des Kampfes der phlogistischen Theorie mit einer ihr entgegengesetzten Ansicht, sich noch vermehren sehen, ergiebt sich deutlich, welche Schwierigkeit die Erklärung der Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung für die Chemiker des 17ten und 18ten Jahrhunderts in sich schloß. Um die Mitte des 18ten Jahrhunderts erklärte man sich diese Erscheinung entweder nach einer der hier aufgezählten falschen Ansichten, wie denn der Pater Beraud in seiner von der Akademie zu Bordeaux mit einem Preise gekrönten Dissertation sur la cause de l'augmentation de poids, que certaines matières acquierent dans la calcination (1748) meinte, diese Gewichtszunahme komme von dem Zutreten gewisser fremdartiger Theilchen, welche der Luft (ohne einen wesentlichen Bestandtheil derselben auszumachen) beigemengt seien; oder man erklärte sie mit der Annahme eines negativen Gewichts des Phlogistons, worüber wir unten weitläufiger handeln werden. So weit kam es damit, daß Tillet, als er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1763 die Gewichtsvermehrung des Bleies bei der Verwandlung in Glätte nochmals constatirt hatte, eine Erklärung dafür nur zu versuchen außer Stande war, und sich mit der Bemerkung begnügte, die Thatsache sei ein sujet d'une recherche curieuse, s'il est possible de saisir un point de Physique aussi délicat. In dem allgemeinen Bericht über die Arbeiten der Akademie, welcher den Memoiren vorangeht, wird aber die Schwierigkeit der Erklärung noch ausdrücklicher hervorgehoben; nachdem daran erinnert worden ist, die Gewichts- Tillet's Ansichten.

zunahme könne nicht von den Gefäßen u. s. w. herrühren, heißt es dann: L'augmentation de poids tombe donc uniquement sur la litharge; et c'est un vrai paradoxe chymique, que l'experience met cependant hors de doute. Mais s'il est facile de constater ce fait, il ne l'est pas autant d'en rendre une raison satisfaisante; il échappe à toutes les idées physiques que nous avons, et ce n'est que du temps, qu'on peut attendre la solution de cette difficulté.

Ueber den Luftzutritt bei der Verbrennung und Verkalkung.

Und doch lagen seit längerer Zeit zahlreiche Beobachtungen vor, welche auf die richtige Erklärung dieser Erscheinung, welche auf eine richtigere Theorie der Verkalkung und der Verbrennung überhaupt nothwendig hätten hinführen müssen, wenn nicht die meisten und bedeutendsten Chemiker bis in die zweite Hälfte des vorigen Jahrhunderts von der seit lange herrschenden Ansicht befangen gewesen wären, die Verbrennung sei eine Zerstörung, ein Körper verbrenne indem er sich auf eine gewisse Art zerlege, in der Verbrennung und der ihr analogen Verkalkung habe eine Analyse statt. Für unmöglich galt damals, daß die Verbrennung ein synthetischer Proceß sein könne, daß in ihr aus dem verbrennlichen Körper sich nichts ausscheide, sondern daß mit ihm im Gegentheil sich etwas verbinde; daß die Verbrennung gerade in der Bildung einer Verbindung bestehe. Dieses Vorurtheil der Chemiker, erzeugt durch die Ansicht früherer Philosophen, daß Verbrennung eine Ausscheidung der elementaren Feuermaterie sei, ließ alle Beobachtungen unbeachtet bleiben oder falsch deuten, welche darauf hinwiesen, in der Verbrennung gehe eine Verbindung vor sich, und zwar eine Verbindung des verbrennlichen Körpers mit Luft oder einem ihrer Bestandtheile; obgleich viele Thatsachen über die Nothwendigkeit des Zutritts der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung seit langer Zeit constatirt waren.

Die Abhängigkeit des Brennens von der Luft, die Verstärkung des Feuers durch Zuführung von Luft, ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Frühere Ansichten.

Von den früheren Meinungen, welche man sich über die Wirkung der Luft bei der Verbrennung und der Verkalkung bildete, wollen wir hier nur einige anführen, die in Bezug auf eigentliche chemische Thatsachen geäußert wurden. Geber schreibt vor, die Verkalkung des Queckſilbers in einem offenen Gefäße vorzunehmen, damit die Feuchtigkeit des Metalls entweichen könne (Seite 104), und ebenso glaubt Albertus Magnus, der Zusatz von Glas zu einem Metalle verhindere die Verkalkung, indem

es das Entweichen eines Dunstes aus dem Metalle abhalte (Seite 104 f.). Hier ist also schon die Ansicht ausgesprochen, daß sich die Luft bei der Verbrennung und Verkalkung passiv verhalte, daß sie nur zur Aufnahme eines Stoffes diene, welcher aus dem verbrennlichen Körper bei der Verbrennung entweiche. Frühere Ansichten.

Diese Ansicht erhielt sich lange, bis in das 18. Jahrhundert, obgleich schon in dem 17. verschiedene richtigere Erklärungen und ausgezeichnete Beobachtungen über das Verhalten der Luft bei der Verbrennung veröffentlicht wurden. Rey, Hooke und Mayow gaben die ersteren, Boyle zog aus geschickter angestellten Versuchen weniger richtige Folgerungen.

Rey*) wurde zur Untersuchung dieses Gegenstandes durch eine Anfrage eines gewissen Brun, Apothekers zu Bergerac, veranlaßt. Dieser theilte dem Erstern mit, er habe bei einer sechsstündigen Calcination von 2 Pfund 12 Loth des feinsten englischen Zinns eine Gewichtszunahme von 14 Loth gefunden, bei der gleichen Behandlung von 6 Pfund Blei aber habe dieses um 12 Loth an Gewicht abgenommen; welche Erscheinungen den ihm bekannten Gelehrten unerklärlich seien. Rey beantwortete diese Anfrage in seinen Essays sur la recherche de la cause, pour laquelle l'Estain et le Plomb augmentent de poids, quand on les calcine (1630). Dieses Buch ist in 28 Abschnitte getheilt, von welchen die ersten 15 Theoreme behandeln, deren Feststellung nöthig ist, um das vorgelegte Problem zu lösen; dieses letztere geschieht in dem 16., welcher Folgerungen aus den 15 vorhergehenden enthält; in den 12 letzten widerlegt Rey die seiner Ansicht entgegengesetzten Meinungen. In dem 1. Abschnitt zeigt er, daß alles Materielle unter dem Himmel Schwere habe; in dem 2., daß es in der Natur überhaupt nichts absolut Leichtes gebe; in dem 3., daß somit eine natürliche Bewegung von der Erde weg nicht zu denken sei. In dem 5. Abschnitt spricht er davon, daß auch Luft und Feuer schwer seien (vergl. den Rey's Ansichten über die Verkalkung

*) Jean Rey war gegen das Ende des 16. Jahrhunderts zu Bugues (Departement der Dordogne) geboren. Er war Arzt, beschäftigte sich aber auch vorzüglich viel mit physikalischen und chemischen Studien, denen er nur in den letzten Jahren seines Lebens durch häusliche Unfälle und die Verfolgung eines Criminalprocesses entzogen wurde. Er starb 1645; von seinen Essays, welche im Ganzen nur wenig bekannt wurden, veranstaltete 1777 Gobet einen neuen Abdruck.

Rey's Ansichten über die Verkalkung.

Abschnitt über Gase in diesem Theil); in dem 6., daß die Schwere so fest mit allen Körpern vereinigt sei, daß diese auch noch ihr ursprüngliches Gewicht behalten, wenn sie mit einander in Verbindung treten. Der 7. Abschnitt handelt von der Verwandlung des Wassers in Luft (Dampf); der 8. lehrt, daß kein Körper absolut schwer ist, sondern immer nur in Bezug auf einen andern, zu welchem er hingezogen wird. Im 9. Abschnitt bespricht er, daß die Luft schwerer werden kann durch Zutritt einer Materie, welche schwerer ist, als sie selbst; im 10. und 11., daß dies auch geschehen kann durch Compression oder durch Abscheidung der minder schweren Theile der Luft; der 12., 13. und 14. Abschnitt handeln von der Wirkung des Feuers auf die Körper und namentlich auf das Wasser und die Luft; in dem 15. zeigt Rey, wie die Luft an Gewicht abnehmen kann. In dem 16. Abschnitt beantwortet er dann die Frage, warum Blei und Zinn beim Verkalken an Gewicht zunehmen: A cette demande doncques, appuyé sur les fondements jà posez, je responds et soustiens glorieusement que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a este espessi, appesanti, et rendu aucunement adhesif par la vehemente et longuement continue chaleur du fourneau, lequel air se mesle avec la chaux et s'attache à ses plus menus parties. Rey leitet also die Gewichtszunahme von dem Zutritte der Luft an den Metallkalk ab, nicht an das Metall selbst; er erkennt nicht, daß der Metallkalk nichts Anderes als eine Verbindung von Metall mit Luft ist. Seinem eigenen Gleichniß zufolge, macht die Luft den Kalk schwerer, wie Sand an Gewicht zunimmt, wenn sich Wasser daran hängt. Wie er in dem 17. Abschnitt seines Buches zeigt, kann nicht das Lebloswerden oder Sterben der Metalle, was Cardan (Seite 119) geglaubt hatte, die Ursache der Gewichtszunahme sein; auch nicht die Ausscheidung der Lufttheilchen, was Scaliger (Seite 120), und nicht eine Art Ruß, was Cäsalpinus angenommen hatte, wie er im 18. und 19. Abschnitt darthut. Im 20. bis 24. Abschnitt legt er dar, daß die Gewichtszunahme nicht von dem Gefäße, nicht von Kohlendämpfen, nicht von einem flüchtigen Salze der Kohlen, nicht von einem flüchtigen mercurialischen Salze, nicht von der Absorption von Feuchtigkeit herrühren könne; alle diese Meinungen, zeigt er im 25. Abschnitt, werden durch den einfachen Versuch, daß Antimon, mit einem Brennglase calcinirt, gleichfalls Gewichtsvermehrung zeigt, widerlegt. Weßhalb das Zinn bei der Verkalkung nicht in's Unendliche an Gewicht

zunehme, bespricht er im 26. Abschnitt, und erklärt dies dadurch, daß der Kalk einer Sättigung mit Luft fähig sei. L'air espaissi s'attache à la chaux, et va adhérant peu à peu jusqu'aux plus minces de ses parties; ainsi son poids augmente du commencement jusqu'à la fin. Mais quand tout en est affublé, elle n'en sçaurait prendre davantage. Ne continuez plus vostre calcination soubs cet espoir; vous perdriez vostre peine. Nachdem er nun noch im 27. Abschnitt erörtert hat, warum andere (nicht metallische) Kalke und Asche nicht an Gewicht zunehmen, fragt er sich im 28., in Bezug auf Brun's Beobachtung (Seite 131), ob das Blei gleichfalls diese Gewichtszunahme bei der Verkalkung zeige. Er bejaht diese Frage, auf vielfache Erfahrungen gestützt, und vermuthet, in Brun's Versuche mit entgegengesetztem Erfolge möge das angewandte Blei unrein gewesen sein. Rey's Ansichten über die Verkalkung.

Ich habe über dieses Werk von Rey hier vollständigere Angaben mitgetheilt, weil es ein Muster ausgezeichneter Untersuchung aus der damaligen Zeit ist, und die erste Annäherung zur bessern Erklärung einer Erscheinung, deren richtiges Verständniß später auf das ganze System der Chemie reformirend einwirkte

Rey hatte den Einfluß der Luft ausschließlich auf die Verkalkung in Erwägung gezogen; bald nach ihm gab Hooke*) eine Erklärung für die Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung überhaupt. In seiner Micrographia (1665) theilte er die Grundzüge einer Verbrennungstheorie mit, welche indeß so allgemein gehalten ist, daß man daraus weder die Richtigkeit seiner Kenntnisse, was die wichtigsten Einzelnheiten angeht, noch die Versuche, auf welche hin er sich seine Ansichten gebildet haben mag, mit Sicherheit beurtheilen kann. Nach Hooke befindet sich in der Luft eine gewisse Substanz, welche mit der im Salpeter fixirten ähnlich, wo nicht identisch, ist. Diese Substanz hat die Eigenschaft, alle verbrennlichen Körper aufzulösen, aber nur, wenn ihre Temperatur hinlänglich erhöht ist. Diese Auflösung geht alsdann mit solcher Geschwindigkeit vor sich, daß Feuer entsteht, welches seiner Meinung nach eine bloße Bewegungserscheinung ist. Das Product der Auflösung kann luftförmig oder Hooke's Ansichten.

*) Robert Hooke war 1635 auf der Insel Wight geboren. Er bezog 1653 die Universität Oxford, und wurde hier mit Boyle bekannt, welchem er bei seinen chemischen Untersuchungen behülflich war. 1662 wurde er Mitglied der Royal Society, und 1667 Secretär dieser Gesellschaft. Er starb 1702.

Hooke's Ansichten. flüssig oder fest sein. In dem Salpeter ist jenes Lösungsmittel stark fixirt, so daß in einem gewissen Raume dieses Körpers ungleich mehr davon enthalten ist, als in einem gleichen Raume Luft. Die Verbrennung hört in einem geschlossenen Raume bald auf, sobald nämlich die hierin enthaltene Menge von Lösungsmittel mit verbrennlichem Stoffe gesättigt ist; die Verbrennung aber dauert fort und kann lebhafter gemacht werden bei freiem Zutritt oder vermehrter Zuführung von Luft, d. h. von neuem Lösungsmittel. Hooke versprach, diese Theorie bald weitläufiger zu entwickeln, was indeß nicht geschehen ist. Seine Andeutungen scheinen weniger eine richtige Vorstellung davon, wie die Luft bei der Verbrennung wirkt, einzuschließen, als einer späteren, namentlich in Stahl's Schule eifrig vertretenen, Ansicht vorzugreifen, nach welcher die Luft bei der Verbrennung sich nur passiv verhält, nur zur Aufnahme (nach Hooke zur Auflösung) des Brennbaren dient.

Mayow's Ansichten. Hooke's Ansichten finden sich erweitert bei Mayow*) wieder. Dieser bezeichnet in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669) das Auflösungsmittel, welches Hooke in der Luft und in dem Salpeter annahm und als das die Verbrennung wesentlich Bedingende ansah, als spiritus nitro-aëreus, an das zweifache Vorkommen desselben, in der Luft und in dem Salpeter, erinnernd (vergl. die Ansichten über die Atmosphäre in diesem Theile). Er nahm an, jede Verbrennung sei durch den Zutritt dieses spiritus bedingt; das Erlöschen der Flamme im geschlossenen Raum finde nicht deßhalb statt, weil die vorhandene Luft mit Dämpfen aus dem brennenden Körper übersättigt werde, sondern es trete ein, wenn der in der vorhandenen Luft enthaltene spiritus nitro-aëreus absorbirt sei. Daß ein Körper brenne, dazu gehöre nicht nur, daß er brennbare Theile (Mayow bezeichnete diese noch als particulas sulphureas) enthalte, sondern auch, daß diese bei ihrem Austreten den spiri-

---

*) John Mayow war 1645 in der Grafschaft Cornwall geboren. Er studirte anfänglich die Rechte, später die Arzneiwissenschaft zu Oxford, und ließ sich als praktischer Arzt in Bath nieder, wo er 1679 starb. Von ihm erschienen 1668 Tractatus duo, de respiratione prior, alter de rhachitide, und 1669 Tractatus quinque medico-physici, 1) de sale nitro et spiritu nitri aëreo, 2) de respiratione, 3) de respiratione fetus in utero et ovo, 4) de motu musculari et spiritibus animalibus, 5) de rhachitide. Gesammelt wurden seine Schriften 1681 als opera omnia medico-physica. (Eine deutsche Uebersetzung durch J. Köllner erschien 1799.)

tus nitro-aëreus vorfinden: ad materiae cujusque sulphureae accen- Mayow's Anſichten.
sionem requiritur, ut particulae igneo-aëreae ab aëre aut a nitro, ei prius admixto, suppeditentur. Die Feuererſcheinung beruht darauf, daß die particulae nitro-aëreae bei dem Verbrennen, wo ſie gebunden werden, in eine heftige Bewegung gerathen: ut particulae nitro-aëreae formam ignis induant, necessarium esse videtur, ut istae cum sale fixo, aut re aliqua alia strictius combinentur; quo eaedem violenter et cum impetu elastico a conjuge sua abruptae, in motum velocissimum concitentur. Die Verbrennung beruht in der Wechſelwirkung der ſchwefligen Partikeln des verbrennlichen Körpers auf die ſalpetrigen Partikeln der Luft (doch ſcheinen ihm in dem Feuer, welches durch einen Brennſpiegel erzeugt werden kann, die ſchwefligen Theilchen zu fehlen): Ignis nihil aliud est, quam particularum nitro-aërearum, sulphurearumque, mutuo se commoventium, fermentatio maxime impetuosa. Auch die Verkalkung betrachtet Mayow als eine Wirkung des spiritus nitro-aëreus, und hier ſpricht er ganz beſtimmt aus, daß der Verkalkungsproceß in einer Verbindung dieſes spiritus mit dem Metalle beruhe; auch die Gewichtszunahme bei der Verkalkung ſchreibt er dieſer Verbindung zu (richtiger als Rey, welcher ſie auf Rechnung einer Abſorption der Luft durch den, ſchon gebildeten, Kalk ſchrieb): Neque illud praetereundum est, quod Antimonium, radiis solaribus calcinatum, haud parum in pondere augetur, uti experientia compertum est; quippe vix concipi potest, unde augmentum illud antimonii nisi a particulis nitro-aëreis igneisque ei inter calcinandum infixis procedat.

Eine ganz ähnliche Theorie ſtellte 1671 Willis auf, zunächſt zur Willis' Anſichten.
Erklärung der thieriſchen Wärme aus dem Athmungsproceß (vergl. den Abſchnitt über die Erkenntniß der atmoſphäriſchen Luft in dieſem Theile), aber ſo gedrängt, daß ſeine Worte hier wohl eine Stelle verdienen. In ſeiner Exercitatio de sanguinis incalescentia sive accensione ſagt er: Ut flamma accendatur maneatque accensa, libero, et indiscontinuo aëris accessu opus est; idque non solum, ut effluvia vaporosa, flammae suffocationem minantia, foras convehantur et perpetim decedant, attamen longe potius, ut pabulum nitrosum, propter cujusvis rei incendium necessario requisitum, ab aëre suppeditetur: Enimvero omnis ignis sublunaris, ac potissimum flamma, omnino conflatur a particulis sulphureis, e corpore combustibili confertim erum-

Willis' Ansichten. pentibus, atque nitrosis, quae ubique in aëre scatent, iis in occursum datis. Hier ist also eine Art gemischter Theorie, ähnlich wie sie später bei dem Streite zwischen der phlogistischen und der antiphlogistischen Theorie aufgestellt wurde; Willis schreibt die Verbrennung theilweise auf Rechnung des Austretens eines brennbaren Princips aus dem verbrennlichen Körper, theilweise auf Rechnung einer activen Mitwirkung eines Bestandtheils der Atmosphäre. Daß darin salpetrige Theilchen seien, beweißt er wie Mayow.

Boyle's Versuche. Diese richtigeren Erklärungen machten damals keinen Eindruck auf die Chemiker, zum Theil deßwegen, weil aus Versuchen, die mit jenen Erklärungsweisen im engsten Zusammenhange standen, die bedeutendsten Autoritäten ganz andere Folgerungen zogen. So hatte namentlich Boyle Beobachtungen angestellt, welche den Einfluß der Luft auf die Verbrennung und Verkalkung klar darlegten, allein seine vorgefaßte Ansicht über ponderable Feuermaterie ließ ihn das Wichtigste seiner Resultate geradezu verkennen. Die Abhandlungen Boyle's, welche hierauf Bezug haben, wurden schon oben (Seite 122) angeführt. In seinen Versuchen zeigte sich, daß Luft während der Verkalkung absorbirt wird, allein Boyle dachte nicht daran, das Gewicht dieser verschwundenen Luft als die Ursache der Gewichtsvermehrung, die bei der Verkalkung eintritt, anzusehen. Er stellte verschiedene Experimente an, wo er Zinn und Blei über Spirituslampen verkalkte; in einem derselben füllte er eine Unze Blei in eine Retorte, deren Hals er luftdicht verschloß, und erhitzte längere Zeit über der Spirituslampe; eventus hic erat, quod, postquam metallum illud in flamma detentum fuerat per bihorium, sigillato retortae apice fracto, aër externus cum strepitu in eam irruit (indicio sane, vas omnino fuisse integrum), nosque insignem quantitatem plumbi invenimus; septem quippe fuerunt scrupula et amplius in calcem subcaesiam versa, quae una cum metalli residuo iterum appensa cum essent, deprehensum a nobis fuit, lucrum granorum sex hac operatione factum fuisse. Allein Boyle sah in diesem Einströmen von Luft nur den Beweis, daß die Retorte luftdicht verschlossen war, daß die Gewichtszunahme also nur von dem Zutritte der Feuermaterie verursacht sein könne; dasselbe Experiment, welches er anstellte, gab hundert Jahre später die Grundlage einer neuen Theorie der Verkalkung ab, nachdem Lavoisier hinzugefügt hatte, das Gewicht der Retorte mit dem Blei vor dem

Verkalken, nach dem Verkalken vor dem Oeffnen der Retorte und nach demselben zu bestimmen, was Boyle versäumt hatte, und diese Versäumniß allein konnte ihn auf seiner falschen Ansicht bestehen lassen. Boyle erkannte nicht, wie die Luft bei der Verbrennung eigentlich wirkt; obgleich er wohl wußte, daß ohne Zutritt von Luft keine Verbrennung möglich ist, was er besonders in seinen New experiments touching the relation betwixt flame and air (1672) darthat, wo er zeigte, daß in dem luftleeren Raum keine Verbrennung, selbst des Schwefels nicht, stattfindet; obgleich er bemerkt hatte, daß das Blei sich nur da verkalkt, wo es mit der Luft in Berührung ist, von welcher er deßhalb glaubte, sie enthalte einen besondern, von ihm als salinisch bezeichneten Bestandtheil, der zur Verkalkung des Bleies wesentlich mitwirke (vergl. atmosphärische Luft). Uebrigens ist Boyle der Erste, welcher richtig erkannte, daß die Metallkalke (der schweren Metalle) specifischer leichter sind, als die Metalle, aus welchen sie entstehen; eine Wahrheit, welche von mehreren seiner Vorgänger und Nachfolger außer Acht gelassen wurde, indem diese dem verkalkten Metalle ein größeres specifisches Gewicht als dem reguliniſchen zuschrieben, und die Zunahme des specifischen mit der Zunahme des absoluten Gewichts verwechselten (vergl. Seite 120, 126 und 128). In Bezug auf das eben besprochene Experiment über die Verkalkung des Bleies in einer Retorte sagt Boyle: Adjiciam, me septem illa calcis scrupula examinasse, in aëre et aqua ponderando, ac deprehendisse, ut exspectabam, quod, quamquam gravitas metalli absoluta per flammae particulas firmiter ipsi adhaerentes fuerit adaucta, hoc tamen plumbi et exstinctae flammae aggregatum multum gravitatis suae specificae amiserat. Boyle's Versuche.

Die Anhänger der phlogistischen Theorie deuten den Einfluß, welchen die Luft auf die Verbrennung und Verkalkung ausübt, in einer Weise, die an die Meinungen der frühesten Alchemisten erinnert. Der Ansicht ähnlich, welche sich Geber und Albertus Magnus über den Proceß der Verkalkung und über die Mittel, sie zu verhindern, gebildet hatten (vergl. Seite 104), ist die Vorstellung Becher's über diesen Gegenstand; auch nach ihm verhält sich die Luft bei der Verbrennung passiv, sie nimmt die entweichenden schwefligen Theile des verbrennenden Körpers auf, mit ihrer Ausschließung wird die Bedingung hinweggenommen, unter welcher diese Theile sich ausscheiden können, und so die Verbrennung und Verkalkung verhindert (vergl. Seite 108 f.). — Ebenso weiß Becher's Ansichten.

Stahl's Ansichten.

Stahl, daß in verschlossenen und von Luft befreiten Gefäßen gar keine Verkalkung stattfinden kann; ferrum, regulus antimonii, cuprum, plumbum, ne stannum quidem, in exacte occluso et pleno vase non comburuntur, sagt er in seinem Specimen Becherianum, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« hebt er hervor, daß selbst der Körper, welchen er nahe als reines Phlogiston betrachtet, der Kienruß, bei abgehaltener Luft nicht verbrenne Dies beruht nach ihm darauf, daß der Stoff fehlt, an welchen das Phlogiston treten kann, mit dessen Abscheidung aus dem verbrennlichen Körper die Verbrennung und Verkalkung verknüpft ist; aber Stahl hebt ausdrücklich hervor, daß die Luft hierbei keine Verbindung mit dem verbrennlichen Körper eingeht, denn ob die erstere überhaupt eine chemische Verbindung eingehen könne, sei nicht ausgemacht. Nachdem Stahl in dem Specimen Becherianum von den Körpern gesprochen hat, welche brennbare Verbindungen bilden können, meint er: aliter sese habet cum aëre, de quo non ita exquisite constat, an revera, sive mixtiones sive compositiones, ingrediatur. Der Zutritt der Luft bei der Verbrennung sei nothwendig, aber der Antheil, welchen sie daran nehme, sei passiver Art, und könne ebensowohl durch Wasserdampf geleistet werden, mittelst dessen sich gleichfalls die Flamme anfachen lasse: ita ad flammam formandam absolute opus est aëre, aut ad minimum, aëris instar, elastice expanso halitu atque flatu aqueo. Verbrennung mit Feuererscheinung ist nach Stahl nur ein besonderer Zustand des sich ausscheidenden Phlogistons, wenn sich die kleinsten Theilchen desselben in einer raschen Bewegung befinden, die von Stahl als ein motus verticillaris bezeichnet wird. Die Luft wirkt also bei der Verkalkung allgemein, indem sie das entweichende Phlogiston aufnimmt, bei eigentlichen Verbrennungen aber, indem durch sie zugleich den kleinsten Theilchen des Phlogistons der motus verticillaris mitgetheilt wird; das drückt Stahl, nach den Fundamentis chemiae dogmaticae et rationalis, auch so aus: Aër excitat motum aetheris seu flammam, und nur in diesem Sinne heißt die Luft bei ihm auch die Seele des Feuers: Aër ignis est anima; hinc, sine aëre nihil potest accendi vel inflammari.

Boerhave's Ansichten.

In ähnlicher Weise erklärte Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) die Nothwendigkeit des Luftzutritts zur Unterhaltung der Verbrennung. Auch nach ihm wirkt hier die Luft nur mechanisch; von allen Seiten sich zudrängend, wirke diese auf den brennbaren Körper so ein, daß alle seine

kleinſten Theilchen in heftige Bewegung und ſtarke Reibung kommen müſſen. Boerhave berechnet das Gewicht der Luftſäule, welche auf eine mit verbrennlicher und angezündeter Subſtanz bedeckte Heerdplätte drückt, und ſucht aus dem Flackern des Feuers nachzuweiſen, daß dieſe Luftſäule immer emporgehoben werde und wieder falle, wie ein Hammer auf den Amboß; die hieraus hervorgehende Bewegung und Reibung muß nach ihm ſo lange mit Feuererſcheinung ſtattfinden, bis alles fein Zertheilbare des brennbaren Körpers zerſtört und entfernt iſt. — Den Antheil, welchen die Luft an der Verkalkung der Metalle hat, kennt Boerhave, aber er ſchreibt die Verkalkung der unedlen Metalle an der Luft auf Rechnung gewiſſer ſalziger und ſchwefliger Theile, welche die Metalle angreifen, und an dieſen Theilen ſei die Luft in verſchiedenen Ländern verſchieden reich, einen Ueberfluß daran enthalte ſie auf den Bermudiſchen Inſeln. Salibus et sulphuribus scatet aër. Nonne plumbum, cuprum, ferrum, ab aëris contactu motuque, assidue et cito, vertuntur in flores, calcem, scobem? hinc in ferruginem, aeruginem, cerussam abeunt? — — In America aër adeo efficax est rodendo, ut tegulas aedium, lapidea corpora, metalla fere omnia consumat; ut Britanni de aëre Bormudensi uno ore testantur. Boerhave's Anſichten.

So blieb die richtige Erklärung, in welcher Weiſe die Luft an der Verbrennung und Verkalkung Antheil nimmt, verkannt; in falſchen Anſichten erſchöpfte man ſich, und wenn je einmal ein Chemiker eine richtigere Auslegung des Vorganges andeutete, ſo blieb ſeine Meinung unbeachtet. Wo nicht geradezu falſche Erklärungen über dieſen Gegenſtand gegeben ſind, da beſchränken ſich die Schriftſteller bis zu dem letzten Viertel des 18. Jahrhunderts auf die einfache Angabe der Thatſache, daß Luftzutritt zur Verbrennung nothwendig iſt. Die Wirkung der Lufttheilchen auf die brennbaren Beſtandtheile eines verbrennlichen Körpers iſt es z. B. nach Hales, in ſeinen Vegetable Staticks (1727), was das Feuer hervorbringt, ohne daß indeß das Wie? angegeben wäre: The action and the reaction of the aereal and sulphureous (phlogiſtiſchen) particles is, in many fermenting mixtures, so great, as to excite a burning heat, and in others a sudden flame; and it is, we see, by the like action and reaction of the same principles, in fuel and the ambiant air, that common culinary fires are produced and maintained. Hales' Anſichten.

Es ſtimmten alſo die Chemiker in Bezug auf die Conſtitution der

Fortdauernde Verkennung der Wirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung.

Metalle und auf die Verkalkung, was zugleich die Theorie der Verbrennung überhaupt in sich einschloß, seit 800 etwa darin überein, daß die Verkalkung der Metalle auf einer Austreibung gewisser Theile beruhe, welche im Anfang bald als schweflige, bald als feuchte bezeichnet werden, bis Stahl die Verkalkung als die Austreibung des Phlogistons hinstellte, und das reguliniſche Metall als eine Verbindung von Metallkalk und Phlogiſton ansehen ließ. Fast allgemein anerkannt wurde sodann nach Stahl, die Luft wirke nur in der Art, daß sie zur Aufnahme des Phlogistons diene, welches, ohne einen solchen es aufnehmenden Körper vorzufinden, nicht aus der verbrennlichen Substanz austreten könne, und nebenbei bringe die Luft noch die feine Zertheilung des Phlogistons und sein Erscheinen im glühenden Zustande hervor. Unbeachtet blieben die Beobachtungen, welche noch eine andere Wirkung der Luft bei der Verkalkung anzudeuten schienen, wie z. B. die Wahrnehmung, welche Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) mittheilte, daß Blei, welches zu Mennige verkalkt ist, bei starker Hitze eine große Menge Luft entweichen läßt; lediglich nach der Annahme, daß nur soviel Metall sich verkalken kann, als Luft vorhanden ist, um das aus dem Metall in der Hitze entweichende Phlogiſton aufzunehmen, wurden die Versuche von Beccaria (1759) erklärt, daß Zinn und Blei, in verschlossenen Gefäßen erhitzt, um so mehr Kalk geben, je größer der übrige leere Raum in den Gefäßen noch war. Keinen Anstoß nahm man an der Erscheinung, daß der Metallkalk, der Bestandtheil, schwerer wiegt, als das Metall, die Verbindung, in welche der erstere eingeht. Das Factum der Gewichtszunahme bei der Verkalkung wurde von den Chemikern immer noch bald mit der Annahme eines Zutritts von Feuermaterie, nach Becher, Boyle und Lemery (Seite 121 ff.), oder eines hypothetischen, nicht näher bezeichneten, Stoffs aus der Luft, wie von Boerhave, Hales (Seite 128 und 127), u. A., bald durch Verwechselung des specifischen Gewichts mit dem absoluten, wie von Stahl's Schülern (Seite 128), zu erklären gesucht; nur die von Rey und Mayow angedeutete Erklärung, durch Annahme einer Luftabsorption, fand damals keine Vertreter. Viele Chemiker gegen 1770 bekümmerten sich gar nicht um die Erklärung dieser Erscheinung, welche noch stets nur als eine zufällige, aber jede Verkalkung begleitende, angesehen wurde; alle metallischen Substanzen, meint Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), haben die Eigenschaft, nach der Verkalkung 10 bis 12 Procent schwerer zu wiegen, und ebenso, wie man diese

Mißachtung der Gewichtsverhältnisse.

Gewichtszunahme irrthümlich bei allen Metallen für nicht wesentlich verschieden hielt, betrachtete man sie auch als unerheblich für die Theorie der Verkalkung. Die Verbrennung und Verkalkung konnten die Chemiker nach ihrer Theorie erklären, und das genügte ihnen als Chemikern; die Gewichtsverhältnisse, welche dabei vorkommen, zu untersuchen, wurde als nicht in ihr Gebiet gehörig betrachtet; den Physikern überließ man es, eine Erklärung dafür zu geben, wie ein Körper ein größeres Gewicht zeigen kann, wenn er einen Bestandtheil verloren hat, wie ein Körper überhaupt wechselndes Gewicht zeigen kann. Für um so unerheblicher galt damals die Beachtung der Gewichtsverhältnisse und die Untersuchung, inwiefern sie mit einer Theorie übereinstimmen, als das Gewicht überhaupt für etwas Veränderliches gehalten wurde; in Bezug auf Verkalkung und Reduction der Metalle namentlich stand lange die Ansicht fest, wenn man ein gegebenes Gewicht Metall calcinire und wieder reducire, so erhalte man in der letzten Operation nie die ganze anfänglich angewandte Quantität Metall wieder. Dies hatten schon N. Lemery (Seite 123), Stahl (Seite 127) u. A. behauptet, und Macquer betrachtete es noch 1778 als eine außer allem Zweifel stehende Thatsache. Mit dieser Ueberzeugung von der Veränderlichkeit des Gewichts mußte aber natürlich auch die verbunden sein, eine genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse könne nicht zur Entscheidung über die Theorie der Verbrennung und Verkalkung hinzugezogen werden; die ersteren Erscheinungen überließen also die Chemiker ganz den Physikern, welche ihrerseits nichts damit zu machen wußten, und erst bei der Bekämpfung der Phlogistontheorie durch einen Gelehrten, wie Lavoisier, der zugleich ein geschickter Chemiker und ein gründlicher Physiker war, suchten die Anhänger des phlogistischen Systems für die Gewichtszunahme bei der Verkalkung physikalische Erklärungen zu geben, welche unglücklich genug ausfielen, wie wir weiter unten ausführlicher sehen werden.

Mißachtung der Gewichtsverhältnisse.

Ueberblicken wir die Ansichten der bedeutendsten Vertreter der Phlogistontheorie um 1770, so finden wir in Bezug auf Verbrennung, Verkalkung und Constitution der Metalle folgende Meinungen besonders beachtet.

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

Verbrennung und Verkalkung ist Ausscheidung des Phlogistons aus einem verbrennlichen (phlogistonhaltigen) Körper. Das Phlogiston ist ein Grundstoff, der im vollkommen isolirten Zustande nicht darzustellen ist; was man als mehr oder weniger reines Phlogiston betrachtete, werde ich

Die Phlogistontheorie in ihrer Ausbildung um 1770.

unten zusammenstellen, wo ich über die Bekämpfung der Phlogistontheorie zu berichten habe, während welcher die isolirte Darstellung des Phlogistons besonders gesucht wurde. Große Undeutlichkeit herrschte bei den meisten Chemikern jener Zeit darüber, in welchem Zusammenhange das Phlogiston mit der Feuererscheinung bei seiner Ausscheidung steht, indem einige das Feuer nur als eine Qualität des Phlogistons, andere als eine damit der Substanz nach verwandte Materie betrachteten. Wallerius namentlich hielt das Phlogiston für wahre Feuermaterie; auch Macquer, welcher noch zudem das Licht damit identificirte, aber auch glaubte, das Phlogiston lasse sich auch unrein und dann im nicht glühenden Zustande abscheiden. Den Sinn der Deductionen, welche zu jener Zeit über das Verhältniß zwischen Feuer und Phlogiston gemacht wurden, im Auszug wieder zu geben, gelingt mir nicht; lauter unbestimmte und schwankende Ansichten lassen sich nicht in kurzen Sätzen ausdrücken; auf einige bestimmtere Aussprüche werde ich gleich nachher zurückkommen, die erst mit Berücksichtigung von Thatsachen gegeben wurden, welche von der eigentlichen Phlogistontheorie nie anerkannt wurden.

Daß der Gehalt an Phlogiston in einem verbrennlichen Körper mit der Farbe desselben in bedingendem Zusammenhange stehe, wird von Vielen noch angenommen; wir sahen oben, daß schon Albertus Magnus (Seite 99) und Basilius Valentinus (Seite 100) die Farbe eines Metalls von seinem Gehalt an schwefligen (verbrennlichen) Theilen abhängig sein ließen.

Einige waren auch noch der Ansicht, in den Metallen sei außerdem ein mercurialischer Grundstoff enthalten (vergl. Seite 100 ff.), ohne daß jedoch dieser Bestandtheil zu jener Zeit noch besonders berücksichtigt wird.

Die Abscheidung des Phlogistons bei der Verbrennung läßt durch den Rückstand erkennen, mit welchen Substanzen dasselbe in dem verbrennlichen Körper enthalten gewesen war. Daß es in den Metallen sich mit Kalken in Verbindung befindet, wird auf diese Art erkannt.

Ansichten über die Metallkalke.

Ueber die Natur der Metallkalke hatten die Anhänger der Phlogistontheorie um 1770 bis 1780 sehr abweichende Ansichten.

Alle stimmten überein, daß diese Metallkalke, die erdigen Bestandtheile der Metalle, verschieden sind, aber Einige glaubten, dies beruhe nur darauf, daß man die Calcination nicht vollkommen ausführen könne, daß immer noch etwas Phlogiston den erdigen Bestandtheil anhänge. In dem ver-

schiedenen Verhältniß des Rückhaltes an Phlogiston zu dem erdigen Bestand- Ansichten über die Metallkalke.
theil des Metalls sahen mehrere Chemiker, und namentlich Macquer, die Ursache der Verschiedenheit der Metallkalke, und diese glaubten, mit einer vollständigen Austreibung des Phlogistons wäre wahrscheinlich die Ausziehung eines und desselben erdigen Bestandtheils aus allen Metallen verbunden.

Andere glaubten, die Metallkalke seien nicht in Rücksicht auf die noch in ihnen enthaltene Menge Phlogiston verschieden, sondern sie seien wesentlich verschieden, und zwar seien sie Verbindungen aus denselben entfernteren Bestandtheilen in verschiedenen Verhältnissen. So stellte Wenzel in seiner Wenzel's Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle.
»Einleitung in die höhere Chemie« (1773) die Ansicht auf, die Metalle bestehen aus Zerstörbarem durch Feuer (Phlogiston), was Wenzel als den auflösenden Bestandtheil des Metalls, auch wohl als Schwefel oder Phosphor unterscheidet, und aus Feuerbeständigem (Metallkalk), welches der Inbegriff der bindenden Bestandtheile sei. Das Feuerbeständige in den Metallen sei aber eine Zusammensetzung aus drei Principien, welche als färbende Erde, talgähnliche Erde, und Salz bezeichnet werden. Die erstere sei das Element, welches den Metallkalken die Fähigkeit gebe, Glasflüsse zu färben; sie mangele in dem Zinn- und Zinkkalk. Die talgähnliche Erde und das Salz aber, für welche der damit verbundene Begriff sich nicht kurz wiedergeben läßt, seien als Bestandtheile in allen Metallen enthalten.

Noch andere Chemiker betrachteten den feuerbeständigen Antheil der Metalle, die Kalke, geradezu als einfache Körper, ohne sich in solche Speculationen über ihre Zusammensetzung oder etwaige Identität, wie die im Vorhergehenden erwähnten, einzulassen. Diese letztere Ansicht vertrat zu jener Zeit hauptsächlich Bergman, welcher zugleich der Erste war, der Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.
den relativen Gehalt der verschiedenen Metalle an Phlogiston zu ermitteln suchte. Das Princip, auf welches er diese Untersuchung gründete, haben wir bereits im II. Theile, Seite 362, kennen gelernt; es ist hier der Ort, einiges Nähere über die Resultate anzugeben.

Nach Bergman's Versuchen werden aus einer neutralen Silberlösung 100 Gewichtstheile Silber durch 135 Gewichtstheile Quecksilber ausgefällt, welche letztere an der ersteren Stelle in die Auflösung übergehen. In diesen Quantitäten der beiden Metalle muß gleichviel Phlogiston enthalten sein; setzen wir die in einer gewissen Quantität Silber enthaltene Menge Phlogiston = 100, so muß hiernach dieselbe Quantität Quecksilber

Bergman's Bestimmung des Phlogistongehalts der Metalle.

eine Menge Phlogiston, welche durch $\frac{100.100}{135} = 74$ gegeben ist, enthalten. So bestimmte er für mehrere Metalle ihren relativen Gehalt an Phlogiston, auch den absoluten glaubte er, auf sehr ungewisse Annahmen gestützt, finden zu können; ich theile einige seiner Angaben in letzterer Form mit, da sie seine Resultate in ersterer Beziehung einschließen. Nach ihm sind enthalten in 100 Kupfer 2,12 bis 2,34, Zink 1,33, Zinn 0,83, Silber 0,73, Quecksilber 0,54 bis 0,58, Wißmuth 0,42 bis 0,47, Blei 0,31 bis 0,34 Phlogiston.

Bekämpfung der Phlogistontheorie.

Aber zu jener Zeit (1782), wo Bergman mit solcher Bestimmtheit Angaben über die Zusammensetzung der Metalle und über ihren Phlogistongehalt machte, war die ganze Annahme, daß die Metalle wirklich diese Zusammensetzung haben, schon heftig angegriffen. Von 1772 an wurde die Erscheinung der Luftabsorption bei der Verkalkung wiederholt und genauer beobachtet, und bald wurde gefolgert, daß Verbrennung und Verkalkung nicht auf der Ausscheidung des Phlogistons aus dem verbrennlichen Körper, sondern auf der Vereinigung des verbrennlichen Körpers mit einem Bestandtheil der Atmosphäre, dem Sauerstoff, beruhe. Priestley, Bayen, Lavoisier, Scheele waren es besonders, welche damals Experimente über diesen Gegenstand anstellten; Lavoisier allein zog aus den Resultaten dieser Versuche die Schlußfolgerungen, welche bald als richtig anerkannt wurden, und mit deren Annahme der Sturz der phlogistischen Theorie verbunden war.

Priestley's Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung.

Priestley beschrieb in seinen Observations on different Kinds of Air (1772) mehrere Versuche, nach welchen Luft verschwindet, wenn man in abgeschlossenen Räumen Zinn und Blei verkalkt. Allein er betrachtete in keiner Weise die Luftabsorption als die Verkalkung oder die dabei stattfindende Gewichtszunahme bedingend; die Verkalkung erklärte er sich nach der phlogistischen Theorie, die Gewichtszunahme beachtete er nicht.

Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

In demselben Jahre begann Lavoisier seine Arbeiten über diesen Gegenstand. Es sind diese für den Totalzustand unserer Wissenschaft von so großer Wichtigkeit, daß sie bereits im 1. Theil, Seite 305 bis 311, besprochen werden mußten. Ich will zu dem dort Gesagten hier nur noch einige nähere Angaben über die allmälige Ausbildung von Lavoisier's Ansichten und über den Zusammenhang seiner Untersuchungen mit denen anderer Chemiker nachtragen.

In seiner ersten Mittheilung, welche Lavoisier über die Verbrennungstheorie machte (in der Note, welche er 1772 bei der Akademie niederlegte), hob er als die eigentliche neue Entdeckung hervor, daß Schwefel und Phosphor bei der Verbrennung Gewichtszunahme zeigen. In der That war diese Erscheinung bisher nur für die Verkalkung der Metalle constatirt worden. Als weitere Entdeckung berichtet er gefunden zu haben, daß die Gewichtszunahme bei Schwefel und Phosphor von der Absorption einer großen Menge Luft herrühre, welche sich mit den Dämpfen jener verbrennlichen Substanzen verbinde. Die Ursache der Gewichtsvermehrung bei Verbrennung des Schwefels und Phosphors scheine ihm dieselbe sein zu müssen, welche auch bei der Verkalkung von Metallen thätig sei, und in der That habe sich aus Bleiglätte bei ihrer Reduction eine große Menge Luft entwickelt. Lavoisier's erste Arbeiten über die Gewichtszunahme bei der Verbrennung.

Soviel sich aus der kurzen Mittheilung Lavoisier's entnehmen läßt, waren also seine Kenntnisse über die Verbrennung und Verkalkung damals (1772) folgende: Inwiefern das Phlogiston dabei wirksam ist, erörtert er nicht; hingegen spricht er geradezu aus, daß die dabei stattfindende Gewichtszunahme von Luftabsorption herrühre. Unentschieden bleibt auch, ob er die Verbrennung als wesentlich auf dieser Luftabsorption beruhend ansah, oder ob er die letztere nur als einen begleitenden Umstand betrachtete; in diesem Falle wäre seine damalige Ansicht mit der von Rey (Seite 132) übereinstimmend. Endlich glaubte Lavoisier damals, die atmosphärische Luft werde ganz, nicht nur ein Theil derselben, bei der Verbrennung absorbirt, und als die Luft, welche im Bleikalk enthalten sei, scheint er sogar die Kohlensäure zu betrachten, welche sich ihm bei der Reduction der Bleiglätte (mit kohlehaltigen Substanzen) ergeben hatte.

Diese Ansichten bedurften also noch mancher Verbesserungen. Die nächsten Arbeiten, welche die Hauptsache bestätigten und zur Berichtigung der Verbrennungstheorie beitrugen, wurden 1774 bekannt. Lavoisier setzte in diesem Jahre außer Zweifel, daß die Gewichtszunahme bei der Verkalkung dem Gewicht der absorbirten Luft genau gleich ist. In demselben Jahre wurde die frühere Ansicht, wonach Reduction der Metalle auf Zuführung von Phlogiston beruhe, durch Bayen*) erschüttert, welcher zeigte, Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

*) Pierre Bayen war 1725 zu Chalons sur Marne geboren; er erlernte die Pharmacie zu Paris, wo er sich bald so auszeichnete, daß ihm die In-

Bayen über Reduction ohne Zusatz von Phlogiston.

daß Queckſilberkalk ſich durch bloße Temperaturerhöhung, ohne Zuſatz von phlogiſtonhaltigen Subſtanzen, reduciren laſſe, wobei eine Luftentwickelung ſtatt habe. Das entſtehende reguliniſche Queckſilber wiege weniger, als der angewandte Queckſilberkalk; dieſer Gewichtsverluſt entſpreche dem Gewichte der ſich entwickelnden Luft. Bayen ſchloß hieraus, daß man entweder die Lehre vom Phlogiſton ſehr einſchränken, oder zugeben müſſe, der Queckſilberkalk ſei kein wahrer Kalk, oder es gebe Kalke, welche ohne Zutritt von Phlogiſton reducirt werden können.

Widerlegung der phlogiſtiſchen Theorie durch Lavoiſier.

Die Entdeckung des Sauerſtoffgaſes, welche gleichfalls 1774 durch Prieſtley geſchah und Lavoiſier'n bekannt wurde, leitete den Letztern endlich dazu, die Verbrennung nur als die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerſtoff zu betrachten; nach mehreren Unterſuchungen über die Verbrennung einzelner Subſtanzen (vergl. S. 306 bis 311 im I. Theile) entwickelte er dieſe Anſichten in einigen größeren Abhandlungen »über die Verbrennung« (1778) und »über das Phlogiſton« (1783); er widerlegte hier die Annahme eines beſondern Principes der Verbrennlichkeit, und begründete eine neue Theorie über die Conſtitution der Metalle und der anderen verbrennlichen Körper. Während Stahl dieſe als Phlogiſtonverbindungen angeſehen hatte, welche bei der Verbrennung ſich zerlegen, betrachtete Lavoiſier die Metalle, den Schwefel, den Phosphor, die Kohle als unzerlegbare Subſtanzen, welche bei der Verbrennung eine Verbindung (mit Sauerſtoff) eingehen.

Vertheidigung der Phlogiſtontheorie.

Lavoiſier's Anſichten fanden bald Beachtung, aber zunächſt auch vielfachen Widerſpruch, wenn gleich einzelne der wichtigſten Erſcheinungen, auf welche dieſe Anſichten gegründet waren, auch von einigen Anhängern der phlogiſtiſchen Theorie beſtätigt wurden. So bewies namentlich Scheele in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« 1777, daß das Sauerſtoffgas

---

ſpection der Feld-Apotheken des franzöſiſchen Heeres während des ſiebenjährigen Krieges übertragen wurde. Nachher widmete er ſich ausſchließlich der Chemie, und führte namentlich eine größere Arbeit über die Mineralquellen Frankreichs aus. Er war Mitglied des Nationalinſtitutes, und ſtarb 1797. Gemeinſchaftlich mit Rouelle und Charlard publicirte er 1781 Recherches chymiques sur l'étain, faites et publiées par ordre du gouvernement; ſeine anderen Abhandlungen finden ſich in dem Journal de Physique und den Annales de Chimie.

bei der Verbrennung verschwindet, und daß bei der Reduction der edlen Metalle Sauerstoff frei wird (vergl. den Abschnitt über Sauerstoff in diesem Theile). Heftig bekämpft wurde aber Lavoisier's System von den meisten der bisherigen Autoritäten in der Chemie, welche unfähig waren, sich von dem so lang gehegten Begriffe des Phlogistons auf einmal loszureißen und sich mit einer ihnen ganz neuen Untersuchungsweise, der quantitativen, zu befreunden. Macquer erklärte sich von Anfang an dagegen, ebenso Baumé, Demachy und Guyton de Morveau, besonders heftig aber bestritt fortwährend die neueren Ansichten de la Metherie *), welcher als Redacteur der damalig bedeutendsten naturwissenschaftlichen Zeitschrift in Frankreich, des Journal de Physique, eine nicht geringe Autorität ausübte. In England erklärten sich Watson, Priestley, Kirwan, in Schweden Bergman und Scheele gegen die antiphlogistische Theorie; in Deutschland fand Stahl's Lehre an allen Chemikern Vertheidiger. Erst gegen das Jahr 1790 änderte sich die Meinung der Chemiker im Allgemeinen; ich werde weiter unten, bei Betrachtung des Sieges der antiphlogistischen Theorie, die ersten Anhänger derselben und den Uebertritt ihrer bedeutenderen Gegner zu ihr ausführlicher besprechen. Hier wollen wir zunächst betrachten, in welcher Weise die Anhänger des phlogistischen Systems dieses gegen Lavoisier's Reform zu vertheidigen suchten. Vertheidigung der Phlogistontheorie.

Die Anhänger der phlogistischen Theorie versuchten dieses, entweder indem sie die Erfahrungen, auf welche Lavoisier sein System gegründet hatte, leugneten, oder indem sie sie auf eine Lavoisier's Art entgegengesetzte zu erklären suchten, oder indem sie seiner Erklärungsweise lediglich Einwürfe machten, um sie mindestens als ebenso unvollkommen wie die Phlogistontheorie erscheinen zu lassen, oder endlich indem sie Erklärungen aufzufinden sich bestrebten, in welchen Lavoisier's Ansichten mit den Lehren der Phlogistontheorie vermittelt seien.

*) Jean Claude de la Metherie war 1743 zu Clayette bei Maçon geboren. Er widmete sich der Medicin, beschäftigte sich aber hauptsächlich mit der Chemie, der Physik und der Naturgeschichte. Er starb 1817. Die Redaction des Journal de Physique führte er seit 1785; von seinen anderen zahlreichen Schriften nennen wir hier nur als der Chemie angehörig seinen Essai sur l'air pur (Sauerstoffgas; 1785), und seine Bearbeitung von Bergman's chemischem Mineralsystem, welche 1792 unter dem Titel Sciagraphie minérale erschien.

Bestreitung der Fundamentalversuche Lavoisier's.

Die erstere Richtung, nämlich die Fundamentalversuche des Lavoisier'schen Systems zu leugnen, wurde am frühesten und am erfolglosesten versucht. Ich kann hier nicht alle Einzelnheiten aufführen, wie weniger geschickte Chemiker als Lavoisier andere Resultate in ihren Versuchen erhielten als dieser; wie bestimmt mitunter die Widersprüche waren, mag man aus Baumé's Versicherung (1776) ersehen, daß sich der Queckſilberkalk gar nicht durch die bloße Hitze reduciren lasse, sondern daß er dabei unverändert sublimire, aus Gren's Angabe (1790), welcher gefunden zu haben glaubte, daß der rothe Queckſilberkalk, wenn er in offenen Gefäßen calcinirt worden sei, bei seiner Reduction in verschlossenen Gefäßen keine Spur von Sauerstoff entwickele, und daß überhaupt in keinem frisch bereiteten Metallkalke Luft enthalten sei, sondern nur in länger aufbewahrtem. Solche Widersprüche gegen die Resultate gut angestellter Versuche konnten indeß nie einen nur irgend anhaltenden Einfluß haben; viele Chemiker suchten deßhalb, statt die neueren Experimente über Verbrennung und Verkalkung zu bestreiten, sie nur anders als Lavoisier, und zwar mit den Grundsätzen der phlogistischen Theorie im Einklang, zu erklären.

Erklärung der Gewichtszunahme bei der Verkalkung nach phlogistischen Ansichten.

Diese Erklärungen der Phlogistiker nahmen sich vorzüglich die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle zum Gegenstand, und zwar suchte man hier zuerst lediglich zu zeigen, daß diese Erscheinung statthaben könne, ohne daß die Phlogistontheorie dadurch gestürzt werde. Man sah fast allgemein hier ganz ab davon, daß bei der Verkalkung Luft absorbirt wird; man suchte nur einen Begriff dafür zu geben, wie ein Körper (ein Metall) schwerer werden kann, wenn er einen Bestandtheil (das Phlogiston) verliert.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Diese Bestrebungen führten die Anhänger der alten Phlogistontheorie, welche sich zu keiner Concession zu Gunsten der neueren Ansichten verstehen wollten, auf die berüchtigte Annahme, das Phlogiston sei ein mit negativer Schwere begabter Körper; wie andere Stoffe eine Anziehung gegen die Erde hin zeigen, so habe das Phlogiston ein Bestreben, sich von der Erde weg zu entfernen; verbinde man also Phlogiston mit einem Körper von bestimmtem Gewichte, so gravitire dieser jetzt weniger gegen die Erde nach Maßgabe des ihm zugesetzten Phlogistons; er werde absolut leichter.

Diese Theorie ist nicht ganz so aus dem Stegreif bei der Vertheidigung der Phlogistontheorie aufgestellt worden, wie es gewöhnlich angenommen wird; sie ist weiter nichts als der letzte Sprößling der alten philosophischen Ansichten über das Feuer als Element, und zugleich die Frucht der verworrenen

Ideen, welche man über das Verhältniß zwischen Feuermaterie und Phlogiston hatte. Das Feuer galt schon den älteren Philosophen als diejenige Substanz, welche, an und für sich ihre Stelle am weitesten von der Erde weg, noch über dem Aether, einnehmend, auch ein Bestreben habe, sich von der Erde weg zu entfernen; in demselben Sinne betrachteten es die Scholastiker als ein absolut leichtes Element (vergl. Theil II., S. 271). Die Erklärung des Cardanus, daß die Metalle bei der Verkalkung schwerer werden, weil sie dabei die himmlische Wärme, das reine Feuerelement, verlieren (vergl. S. 119), gründete sich schon auf die Annahme einer absoluten Leichtigkeit der Feuermaterie, und Rey bestritt deßhalb schon (vergl. S. 131), daß es überhaupt einen absolut leichten oder negativ schweren Körper gebe. — Unter den Phlogistikern betrachteten nun viele (vergleiche Seite 142) das Phlogiston als eine dem Elementarfeuer entsprechende Substanz, und die Verbrennung als eine Abscheidung des letztern, wenn gleich Stahl sich gegen diese Vermengung der Begriffe ausgesprochen hatte (vergleiche Seite 112). Stahl's nächste Nachfolger erklärten sich zwar offen dagegen, dem Feuer, wenn man es als einen Bestandtheil der Körper betrachten wolle, eine absolute Leichtigkeit in dem oben angegebenen Sinne beizulegen (Juncker z. B. thut es geradezu in seinem Conspectus chemiae, 1730); aber die Leichtigkeit, mit welcher durch eine solche Annahme die Gewichtsverhältnisse bei der Verkalkung sich erklären lassen, verführte doch bald viele Chemiker dazu. So schrieb schon H. Th. Scheffer in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1757 dem Phlogiston negative Schwere zu, und derselben Annahme bediente sich der Dijoner Akademiker Chardenon 1769, also ehe die Phlogistontheorie ernstlich bestritten wurde, um die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung zu erklären. Eine hauptsächliche Stütze gewann diese Hypothese an Guyton de Morveau, welcher mittelst ihrer in seinen Digressions academiques (1772) für jene Erscheinung eine Theorie zu geben suchte. Seine Ansicht hat das Eigenthümliche, daß nach ihr das Phlogiston nicht als eine absolut leichte, sondern nur als eine relativ leichte betrachtet wird; die specifische Schwere desselben sei nämlich geringer als die der Luft. Um anschaulich zu machen, wie durch den Zutritt des Phlogistons zu einem Metallkalke (bei der Reduction) das Gewicht des letztern sich vermindern kann, giebt Guyton de Morveau folgendes Gleichniß. Man bringe an einen Waagebalken zwei Würfel Blei, die sich beide unter Wasser befinden und gleich schwer sind;

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

befestigt man jetzt an dem einen Würfel von Blei ein Stück Kork, so steigt dieser Würfel, er wird leichter, als der andere, obgleich man mit ihm noch etwas verbunden hat. Was der Kork hier in Beziehung zum Wasser ist, das ist das Phlogiston in Beziehung zu der Luft; sein Zutritt läßt die Körper mit geringerer Schwere erscheinen. Guyton beachtete hier nicht, daß in dem Beispiele mit dem Blei das Volum durch das Zufügen des Korks vermehrt wird, daß aber bei der Reduction, der vermeintlichen Zufügung von Phlogiston, das Volum vermindert wird, sofern das entstehende Metall weniger Raum einnimt als der angewandte Metallkalk, und dieser Irrthum wurde bald erkannt, wabei es sich denn nicht bestätigte, was Macquer 1778 von Guyton's Theorie rühmte, »daß sie in einer Art vorgetragen sei, welche auf die fähigsten Köpfe Eindruck machen müsse«. Guyton selbst nahm bald, bei seinem Uebergang zu dem antiphlogistischen Systeme, seine Ansicht zurück. Mit der meisten Hartnäckigkeit wurde die Hypothese von der absoluten Leichtigkeit des Phlogistons in Deutschland vertheidigt, und namentlich Gren *) suchte seit 1786 zu zeigen, daß man ihm eine negative Schwere beilegen müsse, wobei er sich vorzüglich auf die Versuche eines Engländers Fordyce berief, wornach Eis mehr wiegen solle, als das aus ihm entstehende Wasser; den Wärmestoff aber, welcher

*) Friedrich Albert Carl Gren war 1760 zu Bernburg geboren, der Sohn eines aus Schweden stammenden Hutmachers. Ursprünglich zum Studium der Theologie bestimmt, widmete er sich der Pharmacie, als ihm der Tod seines Vaters 1775 die zum Studiren nöthigen Hülfsmittel entzog. Er erlernte die Apothekerkunst in Bernburg, und conditionirte 1779 und 1780 in Offenbach und Erfurt. 1782 bezog er die Universität Helmstädt, um Arzneiwissenschaft zu studiren, und setzte dies Studium von 1784 an zu Halle fort, wo er 1786 in der Medicin, 1787 in der Philosophie als Doctor promovirte. In dem letztern Jahre wurde er hier zum außerordentlichen, 1788 zum ordentlichen Professor der Naturwissenschaften ernannt. Er starb 1798. — Sein »Grundriß der Naturlehre« erschien zuerst 1788 (nach seinem Tode wurde die 4. Auflage von Karsten 1801, die 5. von Fischer 1808 herausgegeben); sein »Handbuch der gesammten Chemie« zuerst 1787—1796, (die 3. Auflage gab Klaproth 1806—1807 heraus); von seinem »Grundriß der Chemie« die erste Abtheilung 1796 (die Fortsetzung gab Karsten 1800, die 3. Auflage Bucholz 1809 heraus). Das »Journal der Physik« gab er von 1790 bis 1794 heraus, und setzte es von 1795 bis 1798 als »Neues Journal der Physik« fort. 1798 gründete er die »Annalen der Physik«, welche nach ihm Gilbert herausgab, und seit 1825 Poggendorff fortsetzt.

hiernach absolut leicht sei, betrachtete Gren als den Hauptbestandtheil des Phlogistons, in welchem außerdem noch Lichtstoff enthalten sei. Dieser Ansicht traten mehrere Chemiker bei, so z. B. Wiegleb noch 1791. Aber in Deutschland wurde die Unhaltbarkeit derselben gleichfalls bald eingesehen; auch die Mathematiker nahmen sich hier der Sache an, und obgleich einige von ihnen, z. B. K. Chr. Langsdorff, die Beilegung einer negativen Schwere von ihrem Standpunkte aus zu rechtfertigen suchten, zeigten andere, namentlich J. T. Mayer und Fr. Hindenburg, die Unzulässigkeit derselben mit siegreichen Gründen. Gren selbst mußte 1791 diesem letztern Urtheil beistimmen.

Annahme der negativen Schwere des Phlogistons.

Andere Anhänger der Phlogistontheorie bestrebten sich, diese zu vertheidigen, indem sie einige der Einwürfe zu erledigen suchten, mit welchen Lavoisier ihr System bekämpfte, und indem sie außerdem dem Lavoisier'schen System Einwürfe machten. In diesen Beziehungen sind zwei Punkte hauptsächlich wichtig geworden; Lavoisier wandte den Phlogistikern ein, daß sie in ihren Erklärungen ein ganz hypothetisches, nicht darstellbares, Wesen interveniren lassen; die Phlogistiker suchten also das Phlogiston direct nachzuweisen, und verschiedene Chemiker glaubten es in verschiedenen Substanzen, zuletzt die meisten im Wasserstoff, zu finden; mit der Annahme dieser letztern Ansicht verband sich bei den Phlogistikern der Einwurf gegen die Anhänger des Lavoisier'schen Systems, daß diese damals (bis zu 1783) nicht erklären konnten, wie sich Metalle bei ihrer Auflösung in Säuren verkalken, wenn hierbei eine Wasserstoffgasentwickelung stattfindet, und woher in diesem Falle der Wasserstoff stamme. — Diese beiden Punkte, welche zur Erledigung des Streites über das Phlogiston Vieles beitrugen, haben wir jetzt genauer durchzugehen.

Versuche zur Darstellung des Phlogistons, und Einwürfe gegen Lavoisier aus der Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Indem Stahl die gröberen Begriffe, daß ein vorzüglich brennbarer Körper, der Schwefel, die Ursache der Brennbarkeit aller verbrennlichen Substanzen sein solle, vollends beseitigte, hütete er sich wohl, einen ähnlichen Fehler zu begehen wie seine Vorgänger, und einen bestimmten brennbaren Körper mit dem Principe der Brennbarkeit zu identificiren. Niemals giebt er an, das Phlogiston vollkommen isolirt erhalten zu haben; er macht nur Körper namhaft, in welchen es vorzugsweise reichlich enthalten sei; am reinsten glaubte er es im Ruß aus Oelen darstellen zu können (vergl. S. 113). Später glaubten andere Chemiker, daß es in einigen Substanzen in noch reinerer Gestalt auftrete, Macquer z. B. hielt die Dämpfe sehr langsam

verbrennender Kohlen (Kohlenoxydgas) für »ziemlich freies, reichliches und einfaches Phlogiston«. Am wichtigsten aber, und am vollständigsten durchgeführt wurde die Ansicht, daß das Phlogiston mit dem Wasserstoffgas identisch sei, und die hierauf gegründete Erklärung der Verkalkung durch Säuren.

Verkalkung der Metalle durch Säuren.

Daß die Säuren auf die Metalle eine ähnliche Wirkung ausüben, wie das Feuer, war von einigen derselben schon früher erkannt, namentlich von der Salpetersäure. Schon Raymund Lull vergleicht die Einwirkung der Salpetersäure und des Königswassers geradezu mit der des Feuers; haec aqua dicitur aqua ignis, quia comburit et cremat aurum et argentum melius, quam ignis elementalis facere potest, sagt er in seinem Testamentum; er nennt hier auch die Producte der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle geradezu calces, die Salpetersäure selbst heißt bei ihm auch aqua calcinativa. — Ebenso bezeichnet Albertus Magnus in seiner Schrift Compositum de compositis die Einwirkung der Salpetersäure auf die Metalle: Mercurium et Martem calcinat, convertit in calces. Auch in dem 14. Jahrhundert kommt diese Bezeichnung noch häufig vor; so wird in der Practica des Odomar (um 1450) das Königswasser aqua calcinationis omnium metallorum genannt. Diese Analogie zwischen den Wirkungen des Feuers und der Säuren auf die Metalle wurde später weniger berücksichtigt; bei der Begründung des phlogistischen Systems erklärte Stahl nur die Verkalkung durch Feuer, nicht die durch Säuren vor sich gehende; während er für die erstere annahm, es habe dabei eine Ausscheidung des in dem Metall enthalten gewesenen Phlogistons statt, glaubte er, daß bei der Einwirkung der Säuren das Phlogiston keineswegs ganz abgeschieden werde; denn er nahm an, die Säuren verbinden sich nicht mit den vom Phlogiston befreiten Metallkalken (vergl. über die Constitution der Salze Seite 78 f.). Was das Aufbrausen, was die Entwickelung von Wasserstoffgas angeht, so fanden diese Erscheinungen damals wenig Beachtung. Allein später wurde dargethan, daß sich eine Säure nie mit einem Metalle als solchem, sondern nur mit dem Metallkalke desselben vereinigt. Es warf sich hierbei natürlich die Frage auf, was aus dem Phlogiston des Metalles wird, wenn eine Säure aus dem letztern den Metallkalk an sich zieht. Diese Frage beantworteten die Anhänger der phlogistischen Theorie, indem sie das bei der Lösung von Metallen in Säuren sich entwickelnde Wasserstoffgas für das freiwerdende Phlogiston selbst hielten.

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

Schon 1700 erklärte N. Lemery das bei der Auflösung von Eisen

in Schwefelsäure entweichende Gas für den schwefligen (brennbaren) Bestandtheil des Metalles (vergl. bei Wasserstoff). Im Zusammenhange mit dem ganzen phlogistischen Systeme wurde indeß das Wasserstoffgas als Phlogiston erst von Cavendish betrachtet, dem ersten Chemiker, welcher dieses Gas genauer untersuchte. Ich habe in dem I. Theil, Seite 232, seine Meinungen über diesen Gegenstand mitgetheilt. Aber vorzüglich wurde diese Ansicht durch Kirwan *) verbreitet, der deßhalb auch im Allgemeinen als ihr Begründer angesehen wird. Kirwan entwickelte die Gründe dafür 1781 in seinen Experiments and Observations on the specific Gravities and attractive Powers of various saline Substances, und in den Fortsetzungen, welche er hierzu noch 1782 und 1783 folgen ließ. Er sah hier das Wasserstoffgas, oder wie es damals genannt wurde, die leichte entzündbare Luft, als Phlogiston an, welches durch latente Wärme in den gasförmigen Zustand übergegangen sei; in den Metallen ist nach ihm Metallkalk und Wasserstoff (Phlogiston) enthalten; letzterer wird frei, wenn das Metall gelöst wird und sich die Säure mit dem Metallkalke verbindet; er entwickelt sich entweder isolirt im Gaszustande, oder er verbindet sich mit einem Theile der zur Lösung angewandten Säure und phlogistisirt sie; er bildet im letztern Falle mit Schwefelsäure z. B. phlogistisirte Schwefelsäure (schweflige Säure), mit Salpetersäure phlogistisirte Salpetersäure (salpetrige Säure). Fügt man Wasserstoff dem Metallkalke wieder hinzu, so erhält man wieder

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston

*) Richard Kirwan war gegen 1750 in Irland geboren. Er studirte Rechtswissenschaften, und lebte einige Zeit als Advocat in London; erst später widmete er sich den Naturwissenschaften. 1779 wurde er Mitglied der Royal Society. 1790 kehrte er nach Irland zurück, wo er Präsident der Royal Irish Academy wurde. Er starb 1812. Ihm zu Ehren nannte sich die chemische Gesellschaft zu Dublin die Kirwan'sche. Außer seinen obengenannten Experiments and Observations (von denen eine deutsche Uebersetzung 1785 erschien) schrieb er noch für die Chemie seinen später zu besprechenden Essay on Phlogiston and the Constitution of Acids (1787) und mehrere Abhandlungen in die Philosophical Transactions und die Transactions of the Royal Irish Academy. Außerdem trat er noch mit Erfolg als Schriftsteller in den philosophischen Wissenschaften auf, auch in der Geologie und Mineralogie, und gab in seinen Elements of Mineralogy (1784; deutsche Uebersetzungen 1784 und 1785), zugleich eine Anleitung zur chemischen Zerlegung der Mineralien. Unter dem Titel »Kirwan's physikalisch-chemische Schriften« gab Crell 1783—1801 Uebersetzungen der vorstehenden Werke und anderer Abhandlungen von Kirwan heraus.

Betrachtung des Wasserstoffs als Phlogiston.

reguliniſches Metall; dies erklärt Prieſtley's Beobachtung, welcher 1782 zuerſt wahrnahm, daß Metallkalke, wenn man ſie in Waſſerſtoff erhitzt, unter Verſchwinden des letztern wieder zu reguliniſchem Metall werden. Kirwan's Anſicht, die namentlich durch Prieſtley's eben angeführten Verſuch große Beſtätigung zu erhalten ſchien, fand vielen Beifall, und wenn auch einige Chemiker nicht geradezu mit ihm den Waſſerſtoff und das Phlogiſton für identiſch hielten, ſo gaben ſie doch zu, daß der erſtere viel von dem letztern enthalten müſſe. In Deutſchland vertheidigte Kirwan's Meinung hauptſächlich Wiegleb, welcher 1784 eine Abhandlung darüber publicirte; es beſtritt ſie Göttling, welcher den Waſſerſtoff nicht für Phlogiſton halten wollte, weil der erſtere in Vitriolöl oder Salpeterſäure geleitet dieſe nicht phlogiſtiſire, ſie nicht in ſchweflige oder ſalpetrige Säure verwandle. Allein Kirwan's Anſicht verlor erſt dann an ihrer Autorität, als auch die Antiphlogiſtiker die Erſcheinungen deuten konnten, für welche bisher nur Kirwan's Theorie eine Erklärung gab.

Erklärung der Waſſerſtoffgas-entwickelung aus Metallen durch Lavoiſier.

Den Antiphlogiſtikern wurde dies erſt möglich, als Cavendiſh 1783 die Entdeckung gemacht hatte, daß bei der Vereinigung von Waſſerſtoff und Sauerſtoff ſich Waſſer bildet. Lavoiſier beſtätigte ſogleich, daß das Waſſer wirklich aus Waſſerſtoffgas und Sauerſtoffgas zuſammengeſetzt iſt, und gab 1785 eine vollſtändige Erklärung der Erſcheinungen, welche bei der Löſung von Metallen in Säuren ſtatthaben. Allen dieſen entſprach ſeine Theorie, daß die Metalle einfache Körper ſeien, und daß ihre Verkalkung auf der Vereinigung mit Sauerſtoff beruhe; der Sauerſtoff, der den Metallen zutritt, wenn ſie in Säuren gelöſ't werden, ſtammt, wie Lavoiſier damals zeigte, bald von der Säure, und dann entwickelt ſich eine niedrigere Oxydationsſtufe des Radicals dieſer Säure, bald von dem als Löſungsmittel der Säure vorhandenen Waſſer, und dann entwickelt ſich deſſen anderer Beſtandtheil, Waſſerſtoffgas.

Ausbildung der antiphlogiſtiſchen Theorie um 1785.

Mit der Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers ſtand das antiphlogiſtiſche Syſtem ausgebildet da. Faſſen wir die Hauptpunkte deſſelben, wie ſie Lavoiſier entwickelte, nochmals zuſammen, um ſie mit den abweichenden Anſichten der anderen Chemiker vergleichen zu können, ſo finden wir ſie in Folgendem: das Phlogiſton exiſtirt nicht; Verbrennung iſt nicht Abſcheidung des Phlogiſtons, ſondern Vereinigung mit Sauerſtoff; das Sauerſtoffgas beſteht aus einer wägbaren Grundlage, die durch Aufnahme von vielem latenten Wärmeſtoff in Gaszuſtand verſetzt iſt; der Zu-

tritt der wägbaren Grundlage des Sauerstoffs an den verbrennenden Körper oder das sich verkalkende Metall bewirkt die Gewichtszunahme, die sich hierbei zeigt; das Freiwerden des bisher im Sauerstoff latent gewesenen Wärmestoffs bringt Erhitzung bis zum Glühen, d. h. die Feuererscheinung hervor; die Metalle, Schwefel, Phosphor, Kohle u. s. w. sind unzerlegbare Körper.

Ausbildung der antiphlogistischen Theorie um 1785.

Die Lage der Anhänger der phlogistischen Theorie wurde nun eine kritische, was sich am besten aus ihren eigenen Widersprüchen ersehen läßt. Alle stimmen nur darin überein, daß es einen Stoff gebe, welchen man als Phlogiston bezeichnen müsse, allein die einen halten jetzt diesen Stoff für einfach, andere für zusammengesetzt. Alle Phlogistiker erkennen aber jetzt die Gewichtszunahme bei der Verkalkung als eine diesem Proceß wesentlich angehörende Erscheinung an, und suchen dafür in ihren Erklärungen über Verbrennung Rechenschaft zu geben. Was die äußere Erscheinung der Verbrennung, die Feuererscheinung, angeht, so ist die Confusion hier am größten. Die einen glauben, das Feuer sei eine Substanz, die anderen halten es für eine Qualität; von den ersteren betrachten es einige als einen einfachen Körper, andere als einen zusammengesetzten. Alle mögliche Ansichten wurden von den Phlogistikern in dieser Beziehung aufgestellt, welche außer dem Widerspruche gegen Lavoisier nur das gemeinsam haben, daß keine von ihnen mehr mit Stahl's ursprünglicher Lehre übereinstimmt, außer insofern, daß die Verbrennung auf der Abscheidung eines Stoffes, welcher Phlogiston genannt wird, aus dem verbrennlichen Körper beruhe.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Dieser Zustand einer gewissen Anarchie unter den Phlogistikern dauert von 1780 ungefähr bis um 1800. Ich will hier nicht alle Meinungen, welche geäußert wurden, aufzählen; schon die Mittheilung derjenigen, welche der Autorität ihrer Urheber wegen Beachtung verdienen, ist ermüdend genug.

Die Phlogistiker jener Zeit warfen dem Lavoisier'schen Systeme vor, nach demselben werde gar nicht erklärt, weßhalb einige Körper brennen, andere nicht. Um dies zu thun, müsse man nothwendig die Existenz eines Princips der Brennbarkeit, d. h. ein Phlogiston, zugeben. Man sieht, daß es ihnen ebenso schwer fiel, eine gemeinsame Erscheinung ohne die Annahme einer gemeinsamen, und zwar activen, Ursache zuzugestehen, als es den früheren Chemikern schwer gefallen war, die Kausticität ohne die An-

Anarchie unter den Phlogistikern.

nahme eines besondern kaustischen Principes zu erklären; den ersteren genügte nicht die Erklärung, daß die verbrennlichen Körper Affinität zu dem Sauerstoff gemeinsam haben. — Aus der Verwerfung des Phlogistons, meinten die Anhänger der alten Theorie, gehe nun für das Lavoisier'sche System eine Menge von Inconsequenzen hervor; bald solle die Kohle, bald der Wasserstoff dieselbe Wirkung hervorbringen, währeno es doch immer nur das Phlogiston sei. Die Phlogistiker hielten sich von solchen Inconsequenzen auf eine eigene Art frei. So z. B. suchte Kirwan, wie oben angegeben, (1781) zu beweisen, daß der Wasserstoff mit dem Phlogiston identisch sei; zu gleicher Zeit aber demonstrirte er auch, da die Kohle reich an Phlogiston sei, und da die Kohlensäure aus der Vereinigung der Kohle mit dem Sauerstoff sich bilde, so müsse Kohlensäure aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen.

Um über die Unsicherheit der von den letzten Phlogistikern geäußerten Ansicht einen Begriff zu bekommen, braucht man nur folgende Meinungen mit einander zu vergleichen, für welche noch außerdem zu bemerken ist, daß ihre Urheber fast alle noch stets Abänderungen an ihnen anbrachten. —

Macquer's Ansicht.

Macquer war 1779 der Ansicht, das Phlogiston sei eine einfache Substanz, es sei mit der Feuermaterie identisch und auf seiner Ausscheidung beruhe die Verbrennung; die Feuermaterie sei außerdem identisch mit der Lichtmaterie, und da diese die durchsichtigen Gefäße durchdringe, so erkläre sich hieraus die Reduction des Queckſilberkalkes in Glasgefäßen; das Phlogiston werde ihm als Licht von dem zur Wärmeentwickelung angewandten Feuer zugeführt. Macquer gestand zu, daß bei der Verkalkung an den verbrennenden Körper Sauerstoff trete, dessen Gewicht die Gewichtszunahme des ersteren hervorbringe. —

Baumé's Ansichten.

Baumé hingegen betrachtete das Phlogiston als eine Verbindung der Feuermaterie mit einer gewissen erdigen Substanz. Diese Verbindung könne in unendlich vielen Proportionen existiren, woraus verschiedene Arten von Phlogiston, vom gewichtslosen und reinen Feuer bis zum schwersten erdigen Phlogiston, entstehen.

Kirwan's Ansichten.

In England glaubte Kirwan (1783), das Phlogiston sei ein einfacher Körper und mit dem Wasserstoff identisch; nach seiner Ansicht wird bei der Verkalkung der Metalle nur ein Theil des in ihnen enthaltenen Phlogistons ausgetrieben; mit dem Rest von Phlogiston vereinigt sich der Sauerstoff, durch dessen Gewicht die Metallkalke schwerer werden, und ist in ihnen (mit Phlogiston verbunden) als fixe Luft enthalten. Phlogiston

und Feuermaterie sind indeß nach ihm zwei verschiedene Dinge. Aber nicht bloß in den Metallkalken ist nach ihm fixe Luft enthalten, sondern auch in allen Säuren. — Ueber Priestley's hauptsächlichste Ansichten habe ich schon in dem I. Theil, Seite 242, berichtet. Seine Meinungen über die Constitution der Metalle und ihrer Kalke sind übrigens in seinen letzten Schriften sehr unklar und verwirrt. Die Verkalkung beruht nach ihm auf Verlust des Phlogistons; zugleich aber nimmt der Metallkalk bei seiner Entstehung Wasser auf; aber Priestley giebt auch an, daß die meisten Metallkalke fixe Luft enthalten. Genaueres darüber werde ich unten bei der Betrachtung seiner letzten Vertheidigung der Phlogistontheorie und in den dort angegebenen Stellen mittheilen. — Cavendish hat seine Ansichten zuletzt in der Abhandlung ausgesprochen, wo er über die Erzeugung des Wassers aus Sauerstoff und Wasserstoff handelt. Nach ihm kann man das Phlogiston als mit Wasserstoff identisch betrachten, und den Sauerstoff als Wasser, welches seines Phlogistons beraubt ist; Wasser ist also die Verbindung aus Sauerstoff und Phlogiston. Bei der Verbrennung scheidet sich das Phlogiston des verbrennlichen Körpers ab und bildet mit dem zur Verbrennung nothwendigen Sauerstoff Wasser, welches mit der Substanz, die in dem verbrennlichen Körper mit Phlogiston verbunden war, sich vereinigen kann.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Priestley's Ansichten.

Cavendish's Ansichten.

Scheele's Ansichten müssen wir der Wichtigkeit wegen, welche man ihnen zur Zeit ihrer Aufstellung beilegte, hier nochmals betrachten. Er hielt den Sauerstoff für eine Verbindung von Phlogiston, welches ein einfacher Körper sei, mit Wasser und einer hypothetischen Säure; successive Entziehung des Phlogistons verwandele diese Verbindung in Stickstoff oder fixe Luft, oder Salpetergas, oder Salpetersäure; durch Zuführung von Phlogiston zu derselben entstehe Wärme, und bei Zuführung von noch mehr entstehe Licht. So standen seine Ansichten denen Priestley's geradezu entgegen; man machte gegen die ersteren bald geltend, daß große Inconsequenzen sich in ihnen finden; so z. B. nahm Scheele an, weder das Phlogiston noch der Sauerstoff könne Glasgefäße durchdringen, wohl aber die Verbindung aus ihnen, die Hitze (vergl. auch Thl. I, S. 261). — Bergman stimmte im Allgemeinen Scheele's Meinungen bei.

Scheele's Ansichten.

Bergman's Ansichten.

In Deutschland stellte Gren, nachdem die Fundamentalversuche der antiphlogistischen Theorie, welche er anfangs zu leugnen versuchte (vergleiche Seite 148), sich bestätigt hatten und seine Annahme eines negativ schweren Phlogistons gleichfalls nicht haltbar befunden worden war, die Ansicht auf,

Gren's Ansichten.

Anarchie unter den Phlogistikern.

Gren's Ansichten.

das Phlogiston sei die Basis des Lichtes, und es sei in allen den Körpern enthalten, welche bei der Vereinigung mit Sauerstoff Feuererscheinung zeigen; die Abscheidung des Lichtes (Phlogistons) bei der Verbrennung liefere einen Bestandtheil des Feuers, der zweite werde durch die frei werdende Wärme des Sauerstoffgases geliefert. Dieses System sollte die phlogistische Theorie mit der antiphlogistischen versohnen; es that dies in der Weise, daß es alle Verbrennungsprocesse, welche auf einfachen Verwandtschaften beruhen, als die Wirkung doppelter Wahlverwandtschaft hinstellte.

Richter's Ansichten. Wiegleb's Ansichten.

— Eine ähnliche Theorie vertheidigte Richter. — Auch Wiegleb, welcher früher Kirwan's Ansicht über die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff verfochten hatte, trat 1796 der Ansicht bei, Phlogiston sei nichts Anderes als der Lichtstoff. — Damit ziemlich übereinstimmende Meinungen stellte auch Göttling*) in seinen »Beiträgen zur Berichtigung der antiphlogistischen Theorie« (1794 und 1798) auf; ob er gleich aussprach, daß er von der Nichtexistenz des Phlogistons überzeugt sei, behielt er doch diesen Begriff, wie ihn Gren, Richter und Wiegleb modificirt hatten, bei, und brauchte nur einen andern Namen dafür. Er glaubte gefunden zu haben, daß Phosphor in Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur nicht leuchte, bei erhöheter Temperatur sich aber in dem Augenblick entzünde, wo er zu leuchten anfange; in Stickgas hingegen leuchte er bei niederer Tempe-

Göttling's Ansichten.

---

*) Johann Friedrich August Göttling war 1755 zu Derenburg bei Halberstadt geboren, wo sein Vater Prediger war. Er erlernte die Pharmacie bei Wiegleb in Langensalza und bildete sich nachher (seit 1775) in Weimar weiter aus. In einer dortigen Apotheke beschäftigt, versuchte er sich zugleich mit literarischen Arbeiten. Diese machten ihn bekannter, und der damalige Herzog von Weimar unterstützte ihn durch Ueberweisung der zum Studium nöthigen Hülfsmittel. 1784 bezog Göttling die Universität Göttingen, und bereis'te 1787 Holland und England. Nach seiner Zurückkunft wurde er zum Professor der Chemie in Jena ernannt, wo er 1809 starb. Von seinen zahlreichen Schriften nennen wir außer dem oben Angeführten hier nur folgende: »Einleitung in die pharmaceutische Chemie« (1778); »Handbuch der theoretischen und praktischen Chemie« (1798—1800); »Elementarbuch der chemischen Experimentirkunst« (1809). Vieles schrieb er noch über einzelne Gegenstände der technischen Chemie, wie er denn auch Berthollet's Werk über die Färbekunst 1792 in das Deutsche übersetzte. Um die Pharmaceuten mit den Fortschritten der Chemie bekannt zu machen, begründete Göttling das »Taschenbuch für Scheidekünstler und Apotheker« (1780), welches er bis 1802 fortsetzte, von wo an es bis 1818 Bucholz herausgab, 1819 R. Brandes, und dann bis 1829 Trommsdorff.

ratur, ohne Wärme zu entwickeln. Göttling schloß hieraus, das Sauerstoffgas sei aus Sauerstoff und Wärmestoff, das Stickgas aber aus Sauerstoff und Lichtstoff zusammengesetzt; eine brennbare Substanz bestehe allgemein aus ponderabler Grundlage und Lichtstoff, welcher letztere sich bei der Verbrennung mit dem Wärmestoff des Sauerstoffs zu Feuer vereinige, während sich die ponderable Grundlage mit dem Sauerstoff verbinde. — Um die Widersprüche der letzten Vertreter der Phlogistontheorie noch genauer kennen zu lernen, vergleiche man noch ihre verschiedenen Ansichten, was die chemische Constitution des Sauerstoffgases, des Wasserstoffgases, des Stickstoffes, des Wassers und ähnlicher Körper angeht, bei der speciellen Geschichte derselben.

Göttling's Ansichten.

Die Uneinigkeit der Phlogistiker unter einander ließ um so mehr die Einfachheit und strenge Consequenz der Lavoisier'schen Theorie hervortreten; durch die Widersprüche der ersteren widerlegten sich ihre Meinungen gegenseitig, und kaum war nach 1785 noch eine ernstliche Bekämpfung derselben durch das antiphlogistische System nöthig. Dazu kam, daß von den bedeutendsten Vertheidigern der phlogistischen Theorie Bergman und Macquer 1784, Scheele 1786 starben; die überlebenden zeigten sich bald als hinter den empirischen Fortschritten der Wissenschaft zurückgeblieben; Widerlegungen des antiphlogistischen Systems, wie diejenigen, welche Monnet*) 1788 — 1790, Baumé zu derselben Zeit, Demachy noch 1794 publicirten, und in denen Alles geradezu geleugnet wurde, was sich ausschließlich nach Lavoisier's Ansichten erklären ließ — konnten jetzt keinen Eindruck mehr machen. Immer mehr nahm die Zahl der Anhänger Lavoisier's zu. Während er im Anfange allein stand und unter den Chemikern fast keinen Beistand, unter den anderen Naturforschern

Sieg der antiphlogistischen Theorie.

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

*) Antoine Grimoald Monnet, geboren 1734, Generalinspector der französischen Bergwerke zur Zeit der französischen Revolution, starb zu Paris 1817. Man hat von ihm eine Dissertation sur l'arsenic (1774), welche einen von der Berliner Akademie über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis errang, einen Traité des eaux minérales (1768), eine nouvelle hydrologie (1772), einen Traité de la vitriolisation et de l'alunation (1769), und Abhandlungen in dem Journal de Médecine, Rozier's Observations sur la Physique, den Turiner und Stockholmer Denkschriften und anderen periodischen Werken.

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

Frankreichs nur an Laplace eine Stütze hatte, traten von 1785 an die ausgezeichnetsten Chemiker seinen Ansichten bei; Berthollet sprach sich zu dieser Zeit dafür aus, bald auch Fourcroy, der bisher lavirt hatte, 1787 Guyton de Morveau; in Gemeinschaft mit diesen und anderen bedeutenden Gelehrten gab Lavoisier von 1789 an die Annales de chymie heraus, um ein Organ für die neue Theorie zu haben und den Einfluß des von de la Metherie geleiteten Journal de physique zu bekämpfen.

Zu gleicher Zeit wurde seine Theorie durch seinen Traité de chymie verbreitet, dessen Uebersetzung durch Hermbstädt (1792) das antiphlogistische System zuerst vollständiger in Deutschland bekannt machte; neben Hermbstädt zeichnete sich noch Girtanner*) aus, als besonders für die Verbreitung dieses Systems in Deutschland thätig. Während die meisten älteren Chemiker es hier noch bestritten, nahmen viele der zu dieser Zeit auftretenden es an; so sprach sich A. v. Humboldt 1793 dafür aus. Klaproth's Uebertritt zu demselben (1792; vergl. I. Theil, Seite 345) zog indeß bald den der anderen Chemiker nach sich; Wiegleb, Gren, Richter vermittelten sich einen Uebergang durch die Aufstellung der gemischten Systeme, deren wir oben, S. 157 f., erwähnten, in welchen sie an die Stelle des Phlogistons einen Lichtstoff setzten; Trommsdorff trat 1796 auf die Seite der Antiphlogistiker. Doch wurden in Deutschland noch bis nach 1800 phlogistische Ideen in mancherlei Form vertheidigt, wie denn z. B. Crell noch im Anfange dieses Jahrhunderts der Phlogistontheorie offen anhing.

In England wurden Lavoisier's Ansichten durch Henry's**)

---

*) Christoph Girtanner war 1760 zu St. Gallen geboren und starb zu Göttingen 1800. Er war als Arzt und Chemiker berühmt, auch als politischer Schriftsteller hat er sich bekannt gemacht. In der Chemie wußte er besser durch Zusammenstellung fremder Beobachtungen die Wissenschaft zu verbreiten, als durch eigenes Arbeiten sie zu fördern. Keck in gewagten Schlußfolgerungen, die er nur durch Versuche Anderer unterstützen konnte, ließ er sich zu sehr unrichtigen Behauptungen verleiten (vergl. die Ansichten über den Stickstoff und die Salzsäure). Von seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« erschien 1792 die erste, 1801 die dritte Auflage.

**) Thomas Henry war 1734 zu Wrexham in Nordwales geboren; er betrieb die Apothekerkunst von 1764 an zu Manchester. Besondere Verdienste erwarb er sich um die Einführung der Chlorbleicherei. Er starb 1816. Er schrieb noch: Experiments and Observations (1773), und Abhandlungen in

Uebersetzung seiner Opuscules physiques et chymiques (1776) bekannter; einer der ersten Anhänger derselben war dort Lubbock, dessen Dissertatio de principio sorbili (Sauerstoff) 1784 erschien. Cavendish räumte zu derselben Zeit ein, daß nach den beiden entgegengesetzten Theorien sich die meisten chemischen Processe gleich gut erklären lassen. In Beziehung auf seine vorhin (Seite 157) mitgetheilte Ansicht sagt er in seinen Experiments on air, nachdem er hier die Grundzüge des Lavoisier'schen Systems mitgetheilt hat: »Es scheint, als ob sich die Erscheinungen sehr gut aus dieser Theorie erklären ließen, ohne das Phlogiston zu Hülfe zu rufen. Da nun, dephlogistisirte Luft (Sauerstoff) mit einem Körper verbinden, eben das ist, als ihn seines Phlogistons berauben und Wasser hinzuthun, so wird man wohl schwerlich durch Versuche ausmachen können, welche von beiden Meinungen die wahre sei. Da aber das allgemein angenommene Phlogiston sämmtliche Erscheinungen ebenso gut erklärt, so habe ich es beibehalten.«

Zunehmende Verbreitung der Ansichten Lavoisier's.

Allein der Vorzug, welchen Cavendish der Phlogistontheorie gab, hielt sie nicht länger; dieser selbst beschäftigte sich indeß später nicht mehr mit Chemie, und sprach sich nie für die antiphlogistische Theorie aus. Black trat 1790 zu der letztern über; er schrieb zu dieser Zeit an Lavoisier, daß er das letztere System jetzt in seinen Vorlesungen erläutere. Lange widerstand Kirwan; noch 1787 suchte er in einem besondern Essai on Phlogiston and the constitution of acids seine oben (Seite 156) mitgetheilte Ansicht zu verfechten; dieses Buch kann als die letzte ernstliche Anstrengung der Phlogistontheorie zu ihrer Vertheidigung angesehen werden; alle Anhänger, welche sie noch hatte, näherten sich damals in ihren Ansichten denen Kirwan's, so daß dieses letzte Bekenntniß des alten Systems in dem Streit mit dem neuen noch Wichtigkeit hat, obgleich das letztere zu jener Zeit als schon vollkommen begründet zu betrachten ist. — Kir-

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons.

---

die Memoirs of the litterary and philosophical Society of Manchester und in die Medical Transactions published by the College of Physicians in London. — Auch sein Sohn, William Henry, machte sich als Chemiker bekannt; er war 1775 zu Manchester geboren, studirte zu Edinburg, und widmete sich später zu Manchester der Industrie und scientifischen Untersuchungen. Er starb in Melancholie durch Selbstmord 1836. Abhandlungen chemischen Inhalts finden sich von ihm in den Philosophical Transactions und in den Memoiren der Societät zu Manchester.

Kirwan's letzte Vertheidigung des Phlogistons.

wan handelte seinen Gegenstand in dreizehn Abschnitten vollständig ab, jede Frage, die hierbei zu berücksichtigen war, berührend. In dem ersten Abschnitte gab er Notizen über die Gase, weil mit dem Studium dieser Körper die Aufstellung der antiphlogistischen Theorie eng verbunden war (weßhalb man auch damals die Anhänger derselben manchmal als Pneumatiker bezeichnete), und namentlich über ihr specifisches Gewicht; im zweiten handelte er von der Constitution der Säuren und den Versuchen, welche man über die Zerlegung und Wiederherstellung des Wassers angestellt hatte; im dritten bis achten von der Schwefelsäure, der Salpetersäure, der Salzsäure, dem Königswasser, der Phosphorsäure und der Kleesäure; in dem neunten von der Verkalkung und Reduction der Metalle und der Erzeugung der fixen Luft (welche nach ihm in allen Metallkalken enthalten sein sollte, vergl. Seite 156); im zehnten von der Auflösung der Metalle; im elften von den Metallfällungen; im zwölften von dem Unterschiede zwischen Stahl und Eisen; im dreizehnten zog er seine Folgerungen zu Gunsten des Phlogistons. — Lavoisier übernahm es mit mehreren seiner Anhänger, diese letzte Vertheidigung der Phlogistontheorie zu widerlegen; in französischer (1788) und englischer (1789) Sprache erschien Kirwan's Buch mit einem Commentar, welcher die größere Naturgemäßheit der neueren Ansichten im Vergleich zu den von Kirwan angenommenen in das klarste Licht setzen mußte. Lavoisier selbst bearbeitete die Einleitung und den 2ten, 3ten und 11ten, Berthollet den 4ten, 5ten und 6ten, Guyton de Morveau den 7ten und 13ten, Fourcroy den 8ten, 9ten und 10ten, Monge den 12ten Abschnitt, und der Zweck ihrer Widerlegung wurde vollkommen erreicht. Kirwan selbst konnte nicht länger den von seinen Gegnern beigebrachten Gründen widerstehen, und 1792 erklärte er offen, daß er jetzt seiner Ueberzeugung nach Anhänger des antiphlogistischen Systems sei. »Nach zehnjähriger Anstrengung,« schrieb er an Berthollet, »lege ich die Waffen nieder und gebe das Phlogiston auf. Ich sehe jetzt klar ein, daß keine einzige bewährte Erfahrung die Hervorbringung von fixer Luft aus Wasserstoff« (Phlogiston) »und Sauerstoff bezeugt, und unter diesen Umständen ist es unmöglich, das phlogistische System länger aufrecht zu halten.« Doch gewöhnte sich Kirwan nie ganz in den Geist der neueren Theorie hinein; die Bemerkungen, welche er 1800 gegen die Nomenclatur der Antiphlogistiker machte, zeigten deutlich, daß er sich von den so lange gehegten älteren Ansichten nicht ganz losreißen konnte.

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

Nur Priestley hielt standhaft an der einmal gefaßten Meinung fest. Nachdem er von Lavoisier's ersten Arbeiten an sich gegen die von diesem aufgestellten Ansichten ausgesprochen hatte, unterließ er selbst noch nach seiner Auswanderung, in hohem Alter, nicht, die Phlogistontheorie zu vertheidigen; aus seiner Zurückgezogenheit in Amerika richtete er 1796 seine Considerations on the doctrine of phlogiston and the composition of water »an die noch lebenden Verfasser der Antworten an Kirwan«. Wohl fühlte er damals, daß in der öffentlichen Meinung die Phlogistontheorie aufgegeben war; unter den vielen berühmten Chemikern der damaligen Zeit konnte er als Anhänger seiner Ansichten nur Crell*), Westrumb und J. F. Gmelin aus Deutschland, Keir und einige andere weniger bekannte Chemiker aus England nennen; zu diesen kamen noch De la Metherie, Sage und Baumé in Frankreich, und auch von diesem Häufchen dem Phlogiston treu Gebliebener gingen bald einige zu der andern Theorie über. Was Priestley wollte, war, daß die Vertreter des antiphlogistischen Systems nicht im Gefühl ihres Sieges alle Einwürfe, die man ihnen noch machen könne, ignoriren sollten. »Behandelt mich nicht nach Art Robespierre's,« sagte er, »ertragt mit Geduld eine chemische Vendée. Antwortet mir, überzeugt mich und mißbraucht eure Gewalt nicht.« Aber ehe noch die Gelehrten, an welche diese Aufforderung gerichtet war, ihr entsprachen, beantwor-

*) Lorenz von Crell war geboren 1744 zu Helmstädt; längere Zeit wirkte er als Bergrath und Professor an der Universität seiner Vaterstadt; er starb zu Göttingen 1816. Ausgezeichnet viel für die Verbreitung chemischer Kenntnisse in Deutschland leistete er durch seine journalistische Thätigkeit; nicht nur die neueren Entdeckungen (unter welchen er jedoch die antiphlogistische Theorie beharrlich bestritt), sondern auch die älteren besseren chemischen Abhandlungen, welche in den Schriften gelehrter Gesellschaften zerstreut standen, theilte er mit großem Fleiße mit. Von ihm herausgegeben wurden: »Chemisches Journal« (6 Thle. 1778—1781); »die neuesten Entdeckungen in der Chemie« (13 Theile. 1781—1784); »Chemisches Archiv« (2 Theile. 1783); »Neues chemisches Archiv« (8 Bde. 1783—1791); »Neuestes chemisches Archiv« (1798); »Chemische Annalen« (40 Bde. 1784—1803); »Beiträge zu den chemischen Annalen« (6 Thle. 1785—1799); »Auswahl vorzüglicher Abhandlungen aus den französischen Annalen der Chemie« (1801). Auch viele selbstständige Werke machte Crell in Deutschland durch Uebersetzungen heimisch; durch ihn wurden Kirwan's Schriften, Black's Vorlesungen über Chemie, Crawford's Untersuchungen über die Wärme u. a. bei uns bekannt.

Letzte Vertheidigung des Phlogistons durch Priestley.

tete schon Adet, damals französischer Gesandter in Nordamerika, die Einwürfe von Priestley, und die Pariser Chemiker brauchten, statt einer Vertheidigung ihrer Ansichten, nur einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften zu geben, welcher 1798 von Berthollet und Fourcroy dem Nationalinstitut erstattet wurde. Er war mit vieler Courtoisie abgefaßt; man war seiner Sache sicher, und während früher die Gegner der antiphlogistischen Theorie oft großartiger abgefertigt worden waren, verfuhr man jetzt glimpflich mit dem letzten Vertheidiger der Phlogistontheorie und bezeichnete diese, da die Sache als abgemacht betrachtet werden konnte, nur als eine doctrine un peu chancelante. Diese Beantwortungen befriedigten Priestley nicht; eine neue Schrift von ihm: the doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, erschien 1800; er sagte hier, das gegen ihn Vorgetragene habe ihn noch nicht überführt, doch habe er darauf in der neuen Schrift Rücksicht genommen, er wünsche aber den Franzosen, daß ihre politische Revolution von festerer Dauer sein möge, als es von ihrer chemischen zu erwarten sei. Die Gründe, welche er in diesen beiden Arbeiten für das Phlogiston geltend zu machen suchte, beziehen sich hauptsächlich auf die Hervorbringung einer brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag. Gegen die antiphlogistische Theorie warf er ein, daß nach ihr unter diesen Umständen nur Kohlensäure entstehen dürfe; er selbst erklärte die Bildung des brennbaren Gases aus der Einwirkung des seiner Meinung nach in den Oxyden enthaltenen Wassers auf die Kohle, wo phlogistisirtes Wasser (Wasserstoff) als brennbare Luft entwickelt werde (vergl. Kohlenoxyd); die Zusammensetzung des Wassers erkannte er nicht an, gestützt darauf, daß sich hier immer Salpetersäure (von beigemengtem Stickgas) bilde, welche er als das Hauptproduct des Verbrennens von Wasserstoffgas in Sauerstoff betrachtete (vergl. Wasser). — Zum letzten Male sprach sich Priestley zu Gunsten des Phlogistons 1802 in einer englischen Zeitschrift, dem Monthly Magazine, aus, und so kann man wohl sagen, daß er die Stahl'sche Theorie, wiewohl vergeblich, doch rastlos bis zu seinem Tode (1804) vertheidigt hat.

Sturz der phlogistischen Theorie.

Es trat inzwischen wirklich ein, was einer der ersten Anhänger Lavoisier's in England, Lubbock, schon 1784 in seiner Dissertatio de Principio sorbili seu communi mutationum chemicarum causa geurtheilt und vorausgesagt hatte: Sequentem, maximi in chemia momenti, conclusionem stabilire liceat. Quod nullum a corpore combustibili, comburendo,

aufugiat principium; quod nullum, quale perhibitum fuerit Phlogiston, in natura existat; quod Phlogiston mera sit contemplatio, mera qualitas, quae, si nunquam vixisset Stahlius, ipsa vitam fortasse nunquam, nunquam corporis dotes et honores fuerit assecuta. Sed quamvis hoc principium, hoc instrumentum, quod chemiae et chemicis, ob universum suum imperium, adeo commodum fuerit, falsum, et meram contemplationem, esse demonstretur; quamvis eadem haec contemplatio omnia in chemia confuderit, et rebus, aliter satis perspicuis, multum obscuri intulerit; tamen eandem, quae tam distinctis, tam apte ementitis fuco coloribus, veritatis ipsius speciem potis fuerit aemulari, sero nunc demum morti cedere, sine admiratione, nedum dolore, quis possit? Pace dulci quiescat, et longa et aeterna oblivionis nocte decenter et silenter reponatur. Dieses Urtheil ist übrigens zu hart, was den Werth, den die Phlogistontheorie für ihre Zeit hatte, betrifft; in dem ersten Theile, Seite 264 ff., habe ich schon besprochen, wie fördernd die Aufstellung dieser Theorie der Ausbildung unserer Wissenschaft gewesen ist, wie sie ein nothwendiges Zwischenglied war, vermittelst dessen man von den früheren noch irrigeren Meinungen zu einem richtigeren Verständniß der Verbrennung und Verkalkung gelangte.

Sturz der phlogistischen Theorie.

Allgemein angenommen wurde also jetzt, daß die Metalle chemisch unzerlegbare Körper sind, daß Verkalkung Vereinigung der Metalle mit Sauerstoff ist; daß die Verbrennung in der Verbindung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff bestehe, und daß die Feuererscheinung dabei auf dem Freiwerden latenter Wärme aus dem Sauerstoffgas beruhe. Wir wollen jetzt noch Einiges darüber angeben, wie sich die Kenntnisse über diese einzelnen Ansichten seit Lavoisier erweiterten und berichtigten.

Weitere Ausbildung der antiphlogistischen Theorie.

Lavoisier begnügte sich nicht damit, die qualitative Constitution der Metalloxyde festzustellen, sondern er suchte auch ihre quantitative Zusammensetzung zu ermitteln. In Bezug hierauf stellte er nur wenige eigene Versuche an; er benutzte vielmehr die Resultate von Bergman's Versuchen über die Metallfällungen, von denen wir Seite 143 f. gesprochen haben, und rechnete sie nach seinen Ansichten um. Bergman's Meinung, die Menge des fällenden und des gefällten Metalls enthalten eine gleiche Quantität Phlogiston, ging nach Lavoisier's System in den Satz über, daß die Menge des fällenden und des gefällten Metalls gleich viel Sauerstoff be-

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

Lavoisier's Untersuchung der Zusammensetzung der Oxyde.

dürfen, um mit ihm vereinigt sich in Säuren lösen zu können. Indem also Lavoisier aus Bergman's Versuchen berechnete, wie viel von den verschiedenen Metallen mit einer gleichen Quantität Sauerstoff sich zu Oxyden vereinigen, also den relativen Sauerstoffgehalt der verschiedenen Oxyde ermittelte, und indem er weiter für Ein Oxyd, das Queckſilberoxyd, den absoluten Sauerstoffgehalt bestimmte, konnte er 1785 die Aufstellung einer Tabelle für die Zusammensetzung der Oxyde versuchen. Doch berücksichtigte er dabei, daß ein Metall manchmal sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff zu vereinigen fähig ist, daß das Eisen z. B. in Schwefelsäure aufgelöst mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als wenn man es in Sauerstoffgas verbrennt; deßhalb gab er für mehrere Metalle verschiedene Quantitäten Sauerstoff an, die ihnen zutreten können. Von seinen Bestimmungen will ich hier einige mittheilen, welche auf Oxyde gehen, für die eine Vergleichung mit unserer jetzigen Kenntniß der Zusammensetzung statthaft ist; für mehrere von ihm angegebene Metalle läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, welche der jetzt davon bekannten Oxydationsstufen mit den von ihm gemeinten zu vergleichen sei. Ich füge die richtige Zusammensetzung zur Würdigung seiner Bestimmungen bei.

Es verbinden sich 100 Theile Metall mit Sauerstoff

nach Lavoisier:

Eisen	27	29,5	(Oxydul)
	37	39,3	(Oxyd=oxydul)
Kupfer	16	12,6	(Oxydul)
	36	25,3	(Oxyd)
Zink	19	24,8	
Zinn	14	13,6	(Oxydul)
	23,5	27,2	(Oxyd)
Silber	10,8	7,4	
Wismuth	9,6	11,3	
Queckſilber	8,0	7,7	
Blei	4,47	7,7	(Oxyd)
	14,19	10,3	(Mennige)

Diese ersten Versuche zur Ermittelung der Zusammensetzung von Oxyden wurden bald erweitert, und directere Bestimmungen ausgeführt. Doch war es erst Proust, welcher mit der Erkenntniß der constanten Proportionen die Gewichtsverhältnisse der Verbindungen aus Metallen und Sauerstoff genauer feststellte (vergl. II. Theil, Seite 368).

Die Ansicht, daß die Metalle chemisch einfache Körper seien, erhielt sich seit Lavoisier, und nur selten tauchten Ideen auf, nach welchen ihre Zusammengesetztheit wahrscheinlicher wäre. Gay-Lussac's und Thénard's Meinung (1808), daß die Alkalimetalle Wasserstoffverbindungen seien, erweckten in mehreren Chemikern wieder die Ansicht, es sei doch möglich, daß alle Metalle Wasserstoffverbindungen seien, und daß ihr Wasserstoffgehalt sich als Gehalt an Phlogiston deuten lasse; die Alkalimetalle wären hiernach Verbindungen der Alkalien mit Wasserstoff (Phlogiston), welcher durch Wasser ausgetrieben würde; die Metalle wären Verbindungen von Metallkalken mit Wasserstoff; dieser vereinigte sich bei der Verkalkung mit Sauerstoff zu Wasser, welches mit dem Metall verbunden bliebe, und es als Oxyd erscheinen ließe; Cavendish's Ansicht (Seite 157) wäre gerechtfertigt. H. Davy selbst verwarf diese phlogistische Anschauungsweise nicht unbedingt; in einer späteren Note zu der Vorlesung, in welcher er 1807 die Entdeckung der Alkalimetalle veröffentlichte, sagte er: »Es würde sich unstreitig eine chemische Theorie vertheidigen lassen, welche annähme, daß die Metalle aus unbekannten Basen und aus der im Wasserstoff befindlichen Materie bestehen, und daß Metalloxyde, Alkalien und Säuren Zusammensetzungen solcher Basen mit Wasser sind. In dieser Theorie würde man aber mehr unbekannte Principien als in der allgemein herrschenden annehmen müssen, und sie würde minder klar und minder elegant sein. Als ich bei meinen ersten Versuchen über die Destillation der Basis von Kali« (wo Feuchtigkeit zugegen war, und Oxydation stattfand) »stets Wasserstoffgas sich entwickeln sah, wurde ich veranlaßt, die phlogistische Hypothese mit den neuen Thatsachen zu vergleichen, und ich fand, daß sie sich ihnen ohne Schwierigkeit anpassen läßt. Genauere Untersuchungen bewiesen mir indeß in der Folge, daß in den Fällen, in welchen ein brennbares Gas erscheint, etwas Wasser oder ein anderer Körper, in welchem man Wasserstoff annimmt, gegenwärtig war.« Davy behielt auch Recht gegen Gay-Lussac und Thénard, welche die phlogistische Hypothese, wie sie Davy nannte, vertheidigten (vergl. die Geschichte des Kaliums), und diese Letzteren traten ihm 1810 bei. Von jener Zeit an ist über die Unzerlegbarkeit der eigentlichen Metalle für die jetzigen chemischen Hülfsmittel kein Zweifel mehr aufgekommen, und die Zusammengesetztheit eines den Metallen ähnlichen Körpers, des Ammoniums, ist nicht weiter mit Erfolg als Anhaltspunkt zu Schlüssen über die Constitution der Metalle versucht worden.

Spätere Erinnerungen an die phlogistische Theorie.

Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung.

Die von Lavoisier aufgestellte Definition der Verbrennung, daß sie die Vereinigung eines verbrennlichen Körpers mit Sauerstoff sei, und die Erklärung, welche er über die Entstehung der Feuererscheinung gab, daß sie von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases herrühre, unterlag bald Berichtigungen. Wie noch die Chemiker des 17. Jahrhunderts (vergl. Seite 108) alle Verbrennung als auf Abscheidung des Schwefels beruhend betrachtet hatten: ubi ignis et calor, ibi sulphur, — so betrachteten die Antiphlogistiker zuerst alle Verbrennung als auf Verbindung mit Sauerstoff beruhend, und ihre Meinung konnte ausgedrückt werden: ubi ignis et calor, ibi oxygenium. Man nahm aber bald wahr, daß Körper verbrennen, ohne daß sie sich mit Sauerstoffgas in Berührung befinden. Daß die Metalle bei ihrer Vereinigung mit Schwefel auch ohne Zutritt von Sauerstoff eine Feuererscheinung zeigen, bewiesen die holländischen Chemiker Deiman, Paets van Troostwyck, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh 1793. Die Feuererscheinung, welche Bittererde mit Schwefelsäure zeigt, ohne daß dabei eine Oxygenation stattfindet, hatte Westrumb schon 1784 bemerkt. Die Verbrennung, welche viele Metalle in Chlorgas zeigen, entdeckte derselbe 1789, und nachdem das Chlor seit 1810 als sauerstofffrei erkannt wurde, war damit ein neuer Beweis gegen die Richtigkeit der Lavoisier'schen Definition der Verbrennung gewonnen. So wurden noch mehr Beispiele bekannt, welche darthaten, daß Verbrennung nicht ausschließlich die Vereinigung mit Sauerstoff begleitet, sondern daß sie bei der Verbindung auch anderer Körper, welche große Affinität zu einander haben, stattfinden kann, und schon 1803 erklärte Berthollet in seiner Statique chymique: Si le dégagement de la lumière ne différe de l'élimination du calorique que par les circonstances de l'émission, on ne doit pas être surpris qu'il puisse être dû à des causes très-différentes; sa source la plus ordinaire est la combinaison de l'oxygène avec quelque substance inflammable, mais d'autres combinaisons et la compression même d'une substance peuvent la produire; il suffit qu'il se fasse sous certaines conditions un changement dans la proportion du calorique d'un corps ou d'un système de corps. — Aber auch die Ansicht wurde bald berichtigt, die Hitze bei der Verbrennung stamme von dem Freiwerden der latenten Wärme des Sauerstoffgases, oder allgemein davon, daß die specifische Wärme des Verbrennungsproductes geringer sei, als die seiner Bestandtheile im unver-

bundenen Zustande. Die genaueren Versuche über die specifische Wärme der Gasarten und der Dämpfe, über welche zu berichten der Geschichte der Physik zusteht, haben das Irrige dieser Ansicht dargethan; eine bessere Erklärung der Licht- und Wärmeerscheinung, die bei der Verbrennung auftritt, versuchte man in den elektrochemischen Theorien, welche in ihrer Aufstellung durch H. Davy und Berzelius bereits im II. Theil, Seite 334 ff., besprochen wurden, wohin ich zurückverweise.

Berichtigung der Lavoisier'schen Ansicht über die Verbrennung.

Mit der schärferen Bestimmung, welche Körper als einfache zu betrachten seien, und mit der Wahrnehmung, daß die verschiedenartigsten Körper eine Feuererscheinung bei ihrer Verbindung zeigen können, trat immer mehr die Ansicht zurück, daß alle verbrennlichen Körper diese gemeinsame Eigenschaft dem gemeinsamen Gehalt an Einem ponderablen Bestandtheil verdanken. Noch in dem ersten Decennium dieses Jahrhunderts machte man Hypothesen über die Möglichkeit, daß in allen verbrennlichen Substanzen Wasserstoff enthalten sei; Davy's Ansicht darüber habe ich vorhin (Seite 167) mitgetheilt; van Mons sprach sich geradezu dafür aus, auch Döbereiner schien sich, vorsichtiger, dazu hinzuneigen. Diese Hypothesen haben sich nicht bestätigt, doch aber ist die Ansicht noch immer vorherrschend, in dem Gehalt an Einem Princip, wenn auch nicht an Einem wägbaren Bestandtheil, sei die Verbrennlichkeit begründet; elektropositive Elektricität nimmt man in allen den Substanzen an, die vorzugsweise als verbrennliche bezeichnet werden. Diese Annahme ist, bis jetzt, das letzte Resultat, das aus einer Anschauungsweise hervorgeht, welche seit tausend Jahren in der Chemie herrscht, welche bald allein die Erklärungen bedingte, und die Phlogistontheorie hervorrief, bald vor anderen Untersuchungsweisen zurücktrat: daß nämlich Körper, welche dieselben Erscheinungen hervorbringen können, wahrscheinlich Einen gemeinsamen wägbaren Bestandtheil, oder doch Ein gemeinsames unwägbares Princip, enthalten.

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

Wir haben in dem Vorhergehenden Alles zusammengestellt, was mit der historischen Betrachtung der Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung im nothwendigsten Zusammenhange steht. Um die Entwicklung einzelner Lehren vollständiger einzusehen, sind die Abschnitte über einige Gegenstände (Sauerstoff z. B., Wasser u. a.) noch zu vergleichen,

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten.

deren Geschichte hier schon ausführlicher zu entwickeln der übersichtlichen Darstellung noch mehr Hindernisse in den Weg gelegt hätte, als aus der Menge und der Verschiedenheit von Material, das hier nothwendig Berücksichtigung finden mußte, ohnehin schon hervorgehen. So verschieden sind in der That die Gegenstände, deren Bearbeitung zur Ausbildung unserer jetzigen Ansichten über die Metalle, die Verkalkung und die Verbrennung wesentlich beitrug, daß zur Erlangung eines klaren Ueberblickes über die früher gehegten Meinungen und ihren Zusammenhang unter einander eine kurze Rückerinnerung an das, was wir eben zusammenstellten, nothwendig erscheint.

Ueber die Verbrennung und das Feuer.

Hinsichtlich der Meinungen über die Verbrennung und das Feuer erinnerten wir zuerst daran, daß bei den Alten dieser Vorgang als eine Abscheidung der elementaren Feuermaterie betrachtet worden zu sein scheint (Seite 102). Die damit gegebene Idee, daß das Feuer etwas Substantielles sei, bleibt nun lange bei den Alchemisten und den Chemikern; von diesen wird die Ansicht aufgestellt, in den analogen verbrennlichen Körpern sei ein gemeinsames Princip der Verbrennlichkeit enthalten, und zwar in den Metallen Schwefel (zuerst bei Geber, Seite 104), in dem Schwefel und ähnlichen Stoffen ein Bestandtheil, welcher als oleum oder pinguetudo bezeichnet wurde (Seite 106 ff.). Auf der Abscheidung dieses Principes, nahm man an, beruhe die Verbrennung. — Die Ansicht, daß die Verbrennung in einer Abscheidung des in der verbrennlichen Substanz enthaltenen Schwefels bestehe, bekämpfte Kunkel (Seite 108), und auch Becher, welcher zuerst in allen verbrennlichen Stoffen, den metallischen und den nicht metallischen, ein und dasselbe Princip der Verbrennlichkeit annahm und als terra pinguis bezeichnete (Seite 108). Kunkel ging auch von der Annahme ab, daß das Feuer etwas Substantielles sei, was zu derselben Zeit ungefähr auch van Helmont (Seite 124) und Newton (Seite 125) bestritten. Becher betrachtete die Verbrennung nur als einen Zustand der feinsten Zertheilung (Seite 108), legte aber doch der Feuermaterie Gewicht bei (Seite 121), und betrachtete sie also als etwas Körperliches, wie dies auch Boyle (Seite 122), N. Lemery (Seite 123) und Homberg (Seite 124) thaten. — Stahl betrachtete die Feuererscheinung bei der Verbrennung als einen bloßen Bewegungszustand des sich ausscheidenden Phlogistons, welches er nicht für identisch mit der Feuermaterie hielt (Seite 138 und 112), und auch Boerhave erklärte

Ueber die Verbrennung und das Feuer

die Feuererscheinung nur aus der durch die zum verbrennenden Körper hinzuströmende Luft hervorgebrachten starken Bewegung der kleinsten Theilchen des ersteren (Seite 139). Die Ansicht, daß die Verbrennung auf Abscheidung des Phlogistons beruhe, erhielt sich bis gegen 1780; und die schon lange erkannte Mitwirkung der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung (Seite 130 ff.) wurde als eine nur passive angesehen, insofern die Luft das entweichende Phlogiston aufnehme (Seite 137 f. und 140); Hooke's und Mayow's (Seite 133 f.) früher geäußerte Ansichten, daß ein Theil der Luft bei der Verbrennung besonders thätig sei und sich dabei mit dem verbrennlichen Körper verbinde, blieben unbeachtet. Von 1772 an suchte Lavoisier zu zeigen, daß die Verbrennung in einer Verbindung mit Sauerstoff bestehe (Seite 144 ff.), und leugnete die Existenz des Phlogistons. Viele Chemiker indeß betrachteten noch die Abscheidung dieses Körpers — welchen einige auch wieder für identisch mit der Feuermaterie (Seite 142) und andere zwar für substantiell, aber negativ schwer (Seite 148 ff.) hielten — als die Ursache der Verbrennung, und stellten viele sich widersprechende Ansichten auf (Seite 155 ff.), bis trotz heftiger Vertheidigung der phlogistischen Lehre (Seite 146 ff. und 161 ff.) die Lavoisier'schen Ansichten allgemein angenommen wurden, wonach die Verbrennung in der Verbindung mit Sauerstoffgas besteht, und die Feuererscheinung durch die dabei freiwerdende latente Wärme dieses Gases hervorgebracht wird. Daß Lavoisier's Definition der Verbrennung nicht ganz richtig sei, ging bald daraus hervor, daß man Verbrennungen constatirte, wobei Sauerstoff nicht mitwirkt (Seite 168), und an die Stelle der antiphlogistischen Erklärungsweise der Verbrennung trat die elektrochemische (Seite 169).

Ueber die Metalle

Hinsichtlich der Metalle betrachteten wir zuerst das allmälige Bekanntwerden derselben (Seite 91 f.) und die vermeintliche Darstellung neuer Metalle (Seite 92 f.), den Grund ihrer Benennung (Seite 93), wie man sie definirte (Seite 94) und eintheilte (Seite 94 ff.). Sodann untersuchten wir die Ansichten über ihre Erzeugung und Zusammensetzung. Daß die Metalle sich noch stets bilden, scheinen die Römer schon geglaubt zu haben (Seite 97), und vertheidigten Tachenius und Becher (Seite 110); Stahl bestritt es bereits mit Erfolg (Seite 114). In Bezug auf die Zusammensetzung der Metalle nahm Geber Schwefel und Queck-

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über die Metalle.

silber als ihre Bestandtheile an (Seite 97 f.), worin ihm alle Chemiker bis zum 14. Jahrhundert folgen (Seite 99), während die des 15. und 16. noch außerdem Salz als Bestandtheil der Metalle betrachten (Seite 99 f.); daß Queckſilber in ihnen enthalten ſei (welche Annahme ſich nicht vor Geber zurückverfolgen läßt, Seite 98) und ſich aus ihnen gewinnen laſſe, wurde bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts von vielen Chemikern angenommen (Seite 100 ff.). Boyle beſtritt die Zuſammenſetzung der Metalle aus Queckſilber, Schwefel und Salz (Seite 100), und Kunkel, daß Schwefel in ihnen enthalten ſei (Seite 108); Becher ſtellte die Anſicht auf, daß ſie aus verſchiedenen einfachen Erden beſtehen, deren eine bei der Verkalkung abgeſchieden werde, bezeichnete dieſe Beſtandtheile jedoch gleichfalls noch als Schwefel, Queckſilber und Salz oder Erde (Seite 109 f.). Stahl gründete ſodann die lange herrſchend gebliebene Theorie, daß die Metalle aus eigenthümlichen Metallkalken und Phlogiſton beſtehen (Seite 111 ff.). Abweichende Meinungen über dieſen Gegenſtand äußerten Fr. Hoffmann (Seite 115 f.) und Boerhave (Seite 116 f.), aber Stahl's Lehre wurde die allgemein angenommene; den Zuſtand ihrer weiteſten Ausbildung erlangte ſie um 1770 (Seite 141 ff.). Sie wurde durch Lavoiſier geſtürzt, welcher die Metalle als einfache Körper betrachtete (Seite 146), und deſſen Meinung gegen die der letzten Phlogiſtiker die Oberhand behielt, welche Waſſerſtoff, der mit Phlogiſton identiſch ſei, in den Metallen nachweiſen wollten (Seite 153 f. und 161 ff.). Spätere Verſuche, einzelne Metalle als Waſſerſtoffverbindungen zu betrachten (Seite 167 und 169), blieben ohne Einfluß auf die Wiſſenſchaft.

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Die Oxyde oder Metallkalke erkannte man ſchon früh als Körper, welche den gewöhnlichen Verbrennungsproducten analog ſeien (Seite 103). Die Anſicht, die Verkalkung beruhe auf einer Zerſetzung des Metalls, darauf, daß ſich etwas aus dem Metall ausſcheide, findet ſich ſchon bei den Alten (Seite 104); Geber lehrte namentlich, ſie beruhe auf der Verjagung des ſchwefligen Principes der Metalle oder ihrer Feuchtigkeit (Seite 104), worin ihm die Chemiker bis zu Libavius beiſtimmen (Seite 105 f.). Auch nach Becher ſollte die Verkalkung auf der Abſcheidung des brennbaren Beſtandtheils der Metalle beruhen (Seite 108 f.), worauf Stahl die Metallkalke als eigenthümliche erdige Körper betrachtete, welche, mit Phlogiſton verbunden, die Metalle conſtituiren (Seite 111 ff.). Fr. Hoffmann im Gegentheil ſah die Verkalkung an als eine Vereinigung der Metalle mit einem ſauren

Ueber die Oxyde oder Metallkalke.

Wesen (Seite 115 f.), und Boerhave leugnete, daß in den Metallen erdartige Bestandtheile enthalten seien (Seite 117). Doch blieb Stahl's Ansicht herrschend, daß Verkalkung Abscheidung des Phlogistons aus den Metallen sei; verschiedene Meinungen aber bildeten sich aus, in was der Unterschied der Metallkalke unter sich begründet sei (Seite 142 f.). — Früher waren indeß schon viele Beobachtungen über eine Erscheinung gemacht worden, deren nähere Untersuchung später Stahl's Theorie stürzte. Geber schon und viele Chemiker nach ihm hatten die Gewichtszunahme bei der Verkalkung beobachtet, und dafür verschiedene Erklärungen gegeben (Seite 119 f.), unter welchen die Ansicht, daß ponderable Feuermaterie sich dabei mit den Kalken verbinde, bedeutende Autoritäten, wie Becher, Boyle, Lemery u. A., für sich erhielt (Seite 121 ff.). Stahl erklärte die Erscheinung gar nicht, ob er sie gleich wohl kannte (Seite 126 f.), und nach ihm häuften sich wieder die verschiedenartigsten Ansichten über ihre Ursache (Seite 127 ff.). Daß diese Gewichtszunahme durch die Absorption von Luft verursacht werde, bewies schon Rey (Seite 131 ff.) und später Mayow, ohne daß dies jedoch anerkannt wurde, obgleich auch Boyle's Versuche (Seite 136 f.) und später Hales', Beccaria's (Seite 140) und Priestley's (Seite 144) Versuche darauf hinwiesen. Erst durch Lavoisier wurde außer Zweifel gesetzt, daß die Verkalkung in einer Verbindung der Metalle mit Sauerstoff besteht (Seite 145 f.), was auch aus Scheele's Versuchen hervorging (Seite 146); Lavoisier zuerst suchte auch die quantitative Zusammensetzung der Oxyde zu ermitteln (Seite 165 f.). Die Discussion über diesen Gegenstand, ob Verkalkung in der Aufnahme von Sauerstoff oder in der Abscheidung von Phlogiston bestehe, fällt mit der über die Existenz des Phlogistons zusammen.

Auf die Verkalkung der Metalle durch Säuren wurde zuerst von den Alchemisten aufmerksam gemacht (Seite 152); Bergman bewies, daß sich alle Metalle nur als Kalke mit den Säuren verbinden (Seite 79 f.), und daß sie aus diesen Auflösungen durch Alkalien meist als Hydrate gefällt werden.

Ueber das Phlogiston.

Die Untersuchungen über das Phlogiston führten uns zurück in die frühesten Zeiten, wo man bereits ein besonderes Princip der Verbrennlichkeit, was mit der Feuermaterie selbst identisch sei, in den verbrennlichen Körpern annahm (Seite 102). Dieses Princip bezeichnete man später als Schwefel- in den Metallen (Seite 104 ff.), als Fettigkeit in anderen verbrennlichen Körpern (Seite 106 ff.). Die erstere Ausdrucksweise wurde besonders allgemein,

Kurze Zusammenstellung der verschiedenen Ansichten über das Phlogiston.

so daß man jeden verbrennlichen Körper als einen schwefelhaltigen betrachtete, was Kunkel bestritt (Seite 108). Becher nahm zuerst in allen verbrennlichen Dingen einen und denselben Bestandtheil als Ursache der Verbrennlichkeit an (Seite 108 f.), und Stahl bestimmte diesen genauer unter der Bezeichnung Phlogiston (Seite 112). Stahl's Theorie wurde bald angenommen (Seite 114), obgleich einige Naturforscher, und namentlich Buffon (Seite 118), sich gegen die Voraussetzung eines als Phlogiston zu benennenden Elements erklärten; und für so begründet wurde die Existenz des Phlogistons angesehen, daß Bergman sogar den Gehalt der verschiedenen Metalle an ihm ermitteln zu können glaubte (Seite 143 f.). Der Glauben an die Existenz des Phlogistons wurde erschüttert, als Bayen fand, daß gewisse Metallkalke ohne irgend einen Zusatz reducirt werden können (Seite 145 f.), da doch die Anhänger des Phlogistons die Reduction nur als eine Verbindung des Metallkalkes mit Phlogiston betrachteten; und vollkommen widerlegt wurde er durch die genauere Beachtung des Umstandes, daß ein Körper in allen Fällen schwerer wird, wo er nach der Meinung der Phlogistiker Phlogiston verlieren soll. Um diese Erscheinung zu erklären, nahmen einige Chemiker an, das Phlogiston habe eine negative Schwere; auch diese Annahme leitete sich von früheren philosophischen und scholastischen Lehren her, und wurde erst nach längerem Streite widerlegt (Seite 148 bis 151). Andere Phlogistiker suchten den Vorwurf zu entkräften, daß man das Phlogiston nur voraussetze, aber nicht durch directe Darstellung nachweisen könne, und suchten es in bestimmten Substanzen zu finden (Seite 151 ff.), wo namentlich die Ansicht vertheidigt wurde, das Phlogiston sei mit dem Wasserstoff identisch. Diese Lehre, von Cavendish und Kirwan (Seite 153) aufgestellt, wurde besonders von dem Letztern und von Priestley verfochten (Seite 161 ff.). Lavoisier's Ansicht, daß das Phlogiston nicht existire und seine Annahme unrichtig sei, wurde zwar von Stahl's Anhängern heftig bekämpft (Seite 146 ff.), und die Phlogistontheorie selbst sehr verschiedenartig abgeändert, um sie mit den neueren Entdeckungen in Einklang zu bringen (Seite 155 ff.), allein das antiphlogistische System behielt, Kirwan's und Priestley's hartnäckiger Vertheidigung (Seite 161 ff.) ungeachtet, die Oberhand (Seite 160 und 164), und in unserem Jahrhundert sind nur selten Ansichten ausgesprochen worden, welche an die Annahme des Phlogistons noch erinnern.

Gase; atmosphärische Luft; Sauerstoff; Stickstoff.

Einleitung.

Die genauere Untersuchung der atmosphärischen Luft, die Unterscheidung anderer Gasarten von ihr und das Studium ihrer Eigenschaften haben eigentlich der Chemie ihren jetzigen Charakter gegeben; diejenige Richtung in der Chemie, welche das jetzige Zeitalter einleitete, wurde als die pneumatische unterschieden, weil der Umsturz der Phlogistontheorie, die Geltendmachung des antiphlogistischen Systems, außer auf der Berücksichtigung der Quantitätsverhältnisse bei den chemischen Processen, vorzüglich auf der genaueren Erkenntniß der Gasarten beruhte.

Sehr spät erst wurden die Gase Gegenstand genauerer Forschung, und lange dauerte es, bis man nur an die Existenz von Gasen, die von der gemeinen Luft wesentlich verschieden seien, glaubte; lange Zeit gaben die Metalle und ihre Verbindungen die hauptsächlichsten Gegenstände ab, an welchen chemische Untersuchungen angestellt wurden, bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts das Studium der verschiedenen Gasarten die allgemeine Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zog, wo denn auch in kurzer Zeit eine große Menge derselben entdeckt und die wichtigsten unter ihnen bald ihrer chemischen Natur nach genauer erkannt wurden.

Kenntnisse der Alten über luftförmige Körper.

Sehr dürftig war die Kenntniß der luftförmigen Körper in älterer Zeit. — Vielen Philosophen galt schon vor Plinius die Luft, wie auch das Feuer, als ein leichtes Element, welches den damaligen Begriffen gemäß nach oben strebe, während die Erde und das Wasser schwere Elemente seien, d. h. ein Bestreben haben, sich nach unten hin zu bewegen. Doch nahm

Kenntnisse der Alten über luftförmige Körper.

man an, die Luft könne an der Bildung von Körpern Antheil nehmen, in ihre Mischung eingehen. Während aber nach diesen Ansichten Viele der Luft die Schwere absprachen, scheinen Andere aus derselben Zeit sie als schwer, als einen Druck nach unten ausübend, betrachtet zu haben; so wenigstens scheint schon Vitruvius das Aufwärtssteigen des Wassers in Pumpen zu erklären. Was die chemischen Eigenschaften der gasartigen Körper angeht, so liegt hierüber aus jener frühen Zeit wenig vor; daß die Luft zur Unterhaltung des Feuers nothwendig ist, war erkannt; daß luftartige Stoffe von denen der gemeinen Luft verschiedene Eigenschaften haben können, hatte man gleichfalls bemerkt; so spricht Plinius davon, daß an manchen Orten erstickende, an anderen brennbare Luftarten aus der Erde aufsteigen.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

Die Kenntniß der Gasarten machte in den folgenden Jahrhunderten nur geringe Fortschritte. Was die Araber darüber wußten, ist uns wieder zweifelhaft, da den späteren lateinischen Uebersetzungen ihrer Schriften, was die Bedeutung einzelner Ausdrücke angeht, sehr zu mißtrauen ist. Bei den Abendländern wird von dem 14. bis 17. Jahrhundert jedes Gas meist als spiritus oder flatus bezeichnet; der erstere Ausdruck findet sich in gleicher Bedeutung bei Plinius, wo die aus der Erde aufsteigenden erstickenden Gasarten als spiritus letales bezeichnet werden. Wenn die Uebersetzer des Geber im 16. Jahrhundert des Arabers Begriff durch dieses Wort richtig wiedergegeben haben, so will es fast scheinen, als ob dieser schon über gasartige Körper einige Kenntniß gehabt habe. In dem Eingange zu der Summa perfectionis magisterii spricht er von den Chemikern, in welch verschiedener Weise und aus wie verschiedenen Körpern diese das Mittel zur Metallveredlung darzustellen versuchten, und auch de supponentibus, in spiritibus artem fore. Er sagt hier: Sunt et alii nitentes sese in experientiis, spiritus in corporibus figere, sed eisdem delusio similiter angarias attulit et desperationem, et coacti sunt ex ea hanc scientiam non esse credere, et contra eam arguere. Est enim turbationis illorum causa, atque sedulitas, quoniam in infusione corporum spiritus ita dimittunt, nec eis adhaerent, imo asperitate ignis aufugiunt. — — Accidit similiter et quandoque delusio, quia et secum corpora ignem effugiunt, et hoc est, cum non fixi spiritus corporum profundo inseparabiliter adhaeserunt, quoniam volatilis summa superat summam fixi. — — Tota illorum probatio haec est: Si corpora vultis con-

vertere, tunc si per aliquam medicinam fieri hoc sit possibile, per spiritus ipsos fieri necesse est; sed ipsos non fixos corporibus utiliter adhaerere non est possibile; immo fugiunt et immunda relinquunt illa. Ipsos autem fixos non est possibile ingredi, cum terra facti sunt, quae non infunditur, et tamen inclusi corporibus fixi apparent, non tamen sunt. Aut ab eis recedunt ipsis manentibus, aut ambo simul confugiunt. Solche Stellen scheinen am verständlichsten zu werden, wenn man unter Spiritus Gas versteht, wie man dies auch gethan hat, allein diese Auslegung ist nothwendig ohne Einsicht in die arabischen Schriften sehr unsicher, da darunter auch Säuren oder ähnliche Körper verstanden sein können. Solche Stellen finden sich indeß bei Geber noch öfters; so z. B. sagt er in derselben Schrift, wo von der Sublimation die Rede ist: Inventio vasis aludelis est ut fingatur vas de vitro spissum, de alia enim materia non valeret, nisi forte similis esset substantiae cum vitro; solum enim vitrum et sibi simile, cum poris careat, potens est spiritus tenere ne fugiant et exterminentur ab igne.

Kenntniß luftförmiger Körper bei den Arabern.

Bei den abendländischen Alchemisten findet sich nur wenig, was für die Geschichte der Kenntnisse über die Gase im Allgemeinen von Interesse wäre: doch herrschte schon frühe die Ansicht, von der gemeinen Luft in ihren Eigenschaften abweichende luftförmige Körper seien nicht wesentlich von derselben verschieden, sondern nur in Folge von Beimischungen. Solche luftförmige Körper stellte man zwar damals noch nicht künstlich dar, allein man beachtete doch die natürlich vorkommenden, und die Eintheilung der Gasarten in zweierlei Hinsicht, in athembare und nicht athembare, und in entzündliche und nicht entzündliche, kam damals in Aufnahme. Von den in Bergwerken vorkommenden Gasarten unterscheidet Basilius Valentinus, in seinem letzten Testamente, die entzündlichen als Beiwitterung, und die erstickenden als Wettersatz, und diese Eigenschaften beruhen auf gewissen Beimischungen zu der gemeinen Luft; er sagt z. B. »das ist aber wohl zu merken, daß das Wetter darum Wetter heißet, daß es nicht eine lautere Luft ist, wie hier oben bei uns, sondern es führet immer etwas mit sich, das da dicker und dem Menschen schädlicher ist, als die Luft hier oben.«

Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

Den bei chemischen Operationen sich bildenden Gasarten wurde wenig Beachtung geschenkt; nahm man auch eine Gasentwicklung wahr, so bezeichnete man diese, ohne weitere Untersuchung, als ein Hervorbrechen von Luft. So erwähnt Paracelsus der Gasentwicklung bei der Auflösung

Kenntnisse der Abendländer bis in die Mitte des 17. Jahrhunderts.

von Eisen in Schwefelsäure. Libavius' Kenntniß der Luftarten schränkte sich gleichfalls auf die erstickenden und entzündlichen Grubenwetter ein; aufmerksamer war Turquet de Mayerne, welcher um 1650 in seiner Pharmacopoea die Entzündlichkeit der aus Eisen mit Schwefelsäure sich entwickelnden Luft hervorhob. — Unbeachtet blieben J. Rey's schöne Untersuchungen (1630); er bereits suchte die Ansicht, daß die Luft schwer sei, durch Versuche zu bestätigen, da ein Gefäß, in welches man mit Kraft Luft gepreßt habe, dadurch schwerer werde, und im Gegentheil leichter, wenn aus ihm durch Erhitzen Luft ausgetrieben worden sei; ebenso behauptete er bereits, die Luft könne Verbindungen eingehen, in welchen sie ungemein verdichtet sei, und von ihrem Zutreten leitete er die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Metalle ab (vgl. Seite 131 ff. dieses Theils).

Van Helmont's Untersuchungen.

Genauere Forschungen über die Gase stellte gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts van Helmont an; zu dem, was in Bezug hierauf schon im I. Theile (Seite 121 f.) mitgetheilt wurde, wollen wir hier noch Einiges nachtragen.

Van Helmont unterschied die luftartigen Flüssigkeiten, welche in ihren Eigenschaften von der gemeinen Luft abweichen, und doch auch keine Dämpfe sind, zuerst als Gase. Diesen Namen gab er in Ermangelung eines andern; paradoxi licentia, in nominis egestate halitum illum (die sich entwickelnde Luft) Gas vocavi, non longe a Chao veterum secretum. Woher das Wort zunächst genommen ist, weiß man nicht; nach Juncker, dem bekannten Schüler Stahl's, soll es aus Gäscht, dem bei der Gährung entstehenden Schaume, abgeleitet seien. — Die Gase hielt van Helmont für Substanzen, welche von der Luft wesentlich verschieden seien; sie seien namentlich dichter, allein sie seien ihrerseits weniger dicht als die eigentlichen Dämpfe. Sat mihi interim, sciri, quod Gas, vapore, fuligine, stillatis oleositatibus longe sit subtilius, quamvis multoties aëre densius. Von den Dämpfen unterscheidet er aber die Gase sehr bestimmt, indem er die letzteren als nicht condensirbar definirt: Gas est spiritus non coagulabilis; er wiederholt dieses Merkmal, wo er von den Gasarten spricht, die er gemeinschaftlich als Gas sylvestre bezeichnet (alle ihm bekannten, welche unentzündbar sind, und die Flamme und das Athmen nicht unterhalten): Gas sylvestre sive incoërcibile, quod in corpus cogi non potest visibile. Auf der Nichtcondensirbarkeit beruht die Eigenschaft der Gase, bei ihrer Entwicklung mit Ueberwindung aller Hinder-

niſſe ſich einen Ausweg zu verſchaffen: Gas, vasis incoërcibile, foras in aërem prorumpit; und auch die Wirkung des Schießpulvers beruht darauf: Historiam gas exprimit proxime pulvis tormentarius.

Van Helmont's Untersuchungen über Gase.

Van Helmont erdachte ſich keine Vorrichtung, um die Gaſe, deren Exiſtenz er beobachtete, aufzufangen und genauer zu ſtudiren. Seine Wahrnehmungen ſind deßhalb oft unvollkommen, ſeine Zuſammenfaſſungen verſchiedener Gaſe unter demſelben Namen unrichtig, wie wir dies im I. Theil (Seite 121) bereits bemerkten. Andererſeits überraſchen ſeine Angaben auch wieder theilweiſe durch ihre Richtigkeit, wie aus dem a. a. O. Berichteten hervorgeht und ſich bei der Geſchichte der einzelnen Gaſe, der Kohlenſäure namentlich, noch beſonders ergeben wird. Van Helmont erkannte die hauptſächlichſten Umſtände, wo ſich beſondere Gaſe bilden; er hebt als ſolche hervor: die Verbrennung, die Gährung, die Fäulniß, die Einwirkung von Säuren auf Metalle, kalkartige Körper u. a.

Es wurden oben die Angaben van Helmont's zuſammengeſtellt, welche über den Unterſchied zwiſchen Gaſen und Dämpfen Aufſchluß geben. Es iſt hier noch Einiges darüber nachzutragen, weil die Anſichten über den Unterſchied zwiſchen Gaſen und Dämpfen für die Geſchichte der Erkenntniß der erſteren von Wichtigkeit iſt. Van Helmont ſtatuirt einen Unterſchied zwiſchen Luft und Gas, und zwiſchen Gas und Dampf; er leugnet beſtimmt, daß ſich die Luft je zu Waſſer condenſiren könne (vgl. unten über die Verwandlung beider in einander), aber er glaubt, daß Gas in Dampf übergehen könne, und dieſer Dampf könne ſodann zu Flüſſigkeit werden. Die Ausdünſtung des kalten Waſſers bezeichnet er als Gas, aus warmem Waſſer ſteige Dampf (vapor) auf. Unter letzterem verſteht er, was wir Dunſt nennen, fein zertheiltes Waſſer; der vapor aber geht nach ihm in Gas über, nicht durch die Wärme, ſondern durch Kälte; die Wolken ſind Dampf, und ſie werden zu Gas (der Himmel wird heiter) bei Kälte. Gas kann aber nur wieder zu Waſſer werden, wenn es zuvor in Dampf verwandelt war; dieſe Verwandlung geht in der Atmoſphäre vor ſich, aber ſie würde vielleicht nicht eintreten, wenn nicht noch ein anderes Agens, das Blas coeli oder stellarum, thätig wäre.

Auf dieſe, nicht immer klaren, Aeußerungen über den Unterſchied zwiſchen Luft, Gas und Dampf folgen ſpäter eine Menge von Meinungen, welche die Verhältniſſe zwiſchen dieſen Körpern ſehr verſchieden deuten; noch vor fünfzig Jahren waren nicht wenige Chemiker der Anſicht, alles Gewichtige in den Gaſen ſei Waſſer, alle Gaſe ſeien nur veränderte Dämpfe.

Das Studium der luftartigen Substanzen gewann ein vermehrtes Interesse, nachdem durch Toricelli (1643) die Schwere der Luft außer Zweifel gesetzt war. Ausgezeichnete Gelehrte begannen jetzt sich mit Untersuchungen über die atmosphärische Luft zu beschäftigen, und im Zusammenhange damit auch mit der Untersuchung anderer Gasarten. Unter ihnen ist vorzüglich

Boyle's Versuche über Gase.

Boyle zu nennen, welcher über die Veränderung der Luft durch Verbrennung schöne Versuche anstellte(vgl. Seite 136 f.); was er über künstlich darzustellende Gasarten wußte, veröffentlichte er vorzüglich 1680 in seiner Abhandlung: Continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects; the second part, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air etc. Was van Helmont Gas genannt hatte, bezeichnete Boyle als factitious air, erkünstelte Luft. Bei seinen Untersuchungen, ob Luft künstlich hervorgebracht werden könne, sammelte er als einer der Ersten ein sich entwickelndes Gas in geschlossenem Raume; um die Möglichkeit einer solchen Hervorbringung zu beweisen, läßt er einen Glaskolben mit verdünnter Schwefelsäure füllen, einige Eisenstücke hineinwerfen, sogleich das Gefäß schließen und mit der Mündung unter der Oberfläche derselben Flüssigkeit in einem andern Gefäß öffnen; bald fülle sich alsdann der Glaskolben ganz mit Luft. Allein obgleich Boyle von der so entwickelten Luftart wußte, daß sie entzündlich ist, findet sich doch nichts in seinen Schriften, wonach er den neuen Körper als wesentlich von der gemeinen Luft verschieden angesehen hätte; dasselbe gilt hinsichtlich seiner Aussprüche über die bei der Gährung oder aus Korallen mit Essig sich entwickelnde Luftart, deren erstickende Eigenschaft er gleichwohl kannte.

Noch andere englische Gelehrten beschäftigten sich damals mit der Auffammlung und Untersuchung der Gasarten. Boyle lenkte 1664 die Aufmerksamkeit der Londoner Societät auf den luftförmigen Stoff, welcher bei der Auflösung

Wren's Versuche.

von Austerschaalen in Essig sich entwickelt, und bald darauf machte Wren *) den Vorschlag, eine gährende Flüssigkeit in eine Flasche zu thun, an deren Mündung man eine mit einem Hahne versehene Blase befestigen solle, um

*) Christoph Wren, einer der gelehrtesten und berühmtesten Architekten, war 1632 in Wiltshire geboren. Er war Professor der Astronomie an dem Gresham-College zu London, und später zu Oxford; in der Mathematik und fast in allen Zweigen der Naturwissenschaft zeichnete er sich durch selbstständige Untersuchungen aus. Er starb 1723.

die sich entwickelnde Luft aufzufangen. Bekannt war ihm auch, daß Weinsteinöl mit Säuren dieselbe Luftart liefere, und daß diese vom Wasser absorbirbar sei. Auch machte er vor der Societät den Versuch, in einer zweihalsigen Flasche Luft zu entbinden, an deren einer Oeffnung eine Blase befestigt war, und durch deren andere Scheidewasser auf Austerschaalen gegossen wurde; er zeigte zudem, daß diese Luftart von der aus Kupfer mit Scheidewasser zu erhaltenden verschieden sei, da die letztere nicht vom Wasser verschluckt werde. — Mayow besprach in seinem Tractatus de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo 1669, ob Luft künstlich erzeugt werden könne; sein Apparat, um hierfür den Beweis zu führen, war ganz der eben beschriebene von Boyle; Mayow sammelte darin das aus Eisen mit Salpetersäure und das aus Eisen mit verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnde Gas. Von der erstern Luftart meinte er: licet aura a spiritu nitri et ferro mutuo exaestuantibus producta in liquorem nunquam commigrabit, vix tamen credendum est, eam revera aërem esse, und von der letztern: utrum aura istius modi revera aër sit nec ne, non adeo facile est intellectu. Allein er entschied sich nicht bestimmt darüber. Zwischen den beiden künstlich bereiteten Gasarten bemerkte er den Unterschied, daß die aus Eisen mit Salpetersäure frisch bereitete theilweise von der Flüssigkeit absorbirt werde, die aus Eisen mit Schwefelsäure aber nicht. — Zu einer bestimmten Unterscheidung von Gasen als von der Luft wesentlich verschiedenen Körpern gelangte Mayow nicht.

Wren's Versuche über Gase.

Mayow's Versuche.

Viele Andere theilten zu jener Zeit, um 1670 bis 1690, Beobachtungen über Luftarten mit, meist aber über natürlich vorkommende, und die Angaben gingen nur auf die erstickenden Eigenschaften oder die Entzündlichkeit. Das künstlich dargestellte kohlensaure Gas untersuchte noch Johann Bernoulli *) in seiner Dissertatio de effervescentia et fermentatione (1690); er entwickelte es aus Kreide mit Säuren, und wandte zu seiner Auffammlung einen ganz ähnlichen Apparat an, wie schon Mayow und Boyle ihn gebraucht hatten. Ueber die chemische Natur dieser Luftart gab indeß auch Bernoulli keinen Aufschluß; die Bereitung derselben führte er nur als Beweis an, daß in festen Körpern Luft enthalten sein könne.

Joh. Bernoulli's Versuche.

*) Johann Bernoulli, geboren zu Basel 1667, gehört der durch so viele ausgezeichnete Mathematiker berühmten Familie dieses Namens an; auch er beschäftigte sich vorzugsweise mit Mathematik, welche Wissenschaft er als Professor von 1693 an zu Wolfenbüttel, von 1695 an zu Gröningen und von 1705 an zu Basel lehrte, wo er 1748 starb.

Hales' Untersuchungen über Gase.

Um Vieles weiter wurde die Chemie der Gase durch Hales *) gebracht; seine Beobachtungen über diesen Gegenstand legte er nieder in seinen Vegetable Staticks, or an Account of some statical Experiments on the Sap in Vegetables, — -- — —; also a Specimen of an Attempt to Analyse the Air, by a great Variety of Chymico-Statical Experiments (1727). In zwei Beziehungen zeichnen sich seine Untersuchungen vor denen seiner Vorgänger aus; er wandte einen bessern Apparat zur Darstellung und Auffammlung der Gase an, und versuchte zuerst quantitative Bestimmungen, was die Mengen von Gas betrifft, welche bei chemischen Operationen hervorgebracht oder verschluckt werden. Während die früheren Chemiker zur Darstellung einer Luftart meist dasselbe Gefäß zur Entbindung und zur Auffammlung benutzt hatten, indem sie ein Glasgefäß mit verdünnter Säure füllten, mit der Mündung unter dieselbe Flüssigkeit tauchten, und unter das Glasgefäß Kreide oder Metall brachten, — trennte Hales das Gefäß zur Entwicklung der Gase von dem Recipienten. Sein Apparat bestand aus einer Retorte, deren langgezogener Hals unter die Mündung eines Glasgefäßes reichte, welches, mit Wasser gefüllt, verkehrt in einem größern Gefäße mit der Mündung unter Wasser aufgehangen war. In der Retorte unterwarf er viele Substanzen der trocknen Destillation, ließ andere darin gähren oder mischte darin verschiedene Körper; er wandte stets bestimmte Mengen der angewandten Stoffe an, und bestimmte so genau wie möglich, wie viel Luft sich erzeugte. Die erhaltenen Luftarten prüfte er höchstens auf ihre Entzündlichkeit oder das Vermögen, die Flamme zu unterhalten; oft begnügte er sich damit, an dem Product nur den luftförmigen Charakter nachzuweisen, sofern es nicht condensirbar sei, sondern mit der gemeinen Luft gleiche Elasticität habe. An dem Salpetergas kannte er die Eigenschaft, bei Mischung mit gemeiner Luft roth zu werden, und eine beträchtliche Menge davon zu verschlucken. Eine große Zahl von Gasen stellte Hales dar, ohne indeß ihre wesentliche Verschiedenheit von der gemeinen Luft einzusehen; von allen Gasarten, die er entwickelte, glaubte er, daß sie nur wegen gewisser Beimischungen abweichende Eigenschaften

*) Stephan Hales war 1677 in der Grafschaft Kent geboren; er widmete sich dem geistlichen Stande, und starb 1761 zu Riddington als Prediger und Almosenier der verwittweten Prinzessin von Wales. Seine meisten chemischen Wahrnehmungen enthält der I. Theil seiner Statical Essays (Vegetable Staticks, 1727 zuerst erschienen), weniger der II. (Haemastaticks, 1733).

zeigen; so war er der Meinung, die Luft werde durch das Athmen oder das Brennen nur in der Art zur fortgesetzten Unterhaltung dieser Processe untauglich gemacht, als sie durch schädliche Dämpfe aus dem Thiere oder der Flamme verunreinigt werde; diese Verunreinigungen suchte er aus der verdorbenen Luft abzuscheiden, indem er sie durch Flanell, welcher mit verdünnter Kalilösung getränkt war, streichen ließ, und er glaubte seine Meinung bestätigt zu finden, als er die so behandelte Luft wieder geschickter zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens fand. Hales glaubte noch mit seinem Apparate, zu dessen Füllung er nur Wasser benutzte, zu finden, daß bei der Einwirkung vieler Stoffe auf einander sich nicht Luft erzeuge, sondern im Gegentheil noch Luft verschluckt werde. Er glaubte dies namentlich zu finden, wenn er saure Dämpfe in demselben entband, bei der Einwirkung von Vitriolöl auf Salmiak, bei der Entwicklung von Dämpfen des brennenden Schwefels. Er glaubte deßhalb, daß in allen Säuren viel Luft enthalten sei, und wandte diese Ansicht an, um die Gasentwicklung zu erklären, welche bei der Auflösung von milden Alkalien und Metallen in Säuren stattfindet (vgl. Seite 32 dieses Theils und den folgenden Abschnitt über Wasser und Wasserstoff). Hales' Untersuchungen über Gase.

Ungeachtet seiner zahlreichen Versuche kam also Hales doch nicht zu der Erkenntniß, daß es mehrere wesentlich verschiedene Luftarten giebt; in Allem, was er unter luftförmiger Gestalt erhielt, glaubte er reine oder verunreinigte atmosphärische Luft zu sehen; der Schluß, zu welchem ihn seine Untersuchungen führten, war auch kein anderer, als daß er den Beweis geliefert zu haben glaubte, die Luft gehe in die Zusammensetzung der meisten Substanzen ein, und sei in ihnen in fester Gestalt befindlich; sie lasse sich in verschiedenen Graden der Reinheit und demgemäß mit verschiedenen Eigenschaften aus den Substanzen wieder erhalten. Die Luft sei als ein wahres Element anzusehen, welches materiell zur Zusammensetzung der meisten Körper beitrage.

Als ein Element betrachtete in diesem Sinne auch Boerhave die Luft. In seinen Elementis chemiae (1732) handelte er weitläuftig über dieselbe, mehr aber die physikalischen Eigenschaften derselben als ihre chemischen hervorhebend. Boerhave besprach auch die künstliche Erzeugung von Luft, und wandte hierzu einen neuen Apparat an; er stellte nämlich die Versuche, ob sich Luft durch die Einwirkung zweier Körper auf einander entwickelt, in dem Innern einer Glocke an, aus welcher er die Luft vorher ausgepumpt hatte, und aus den Beobachtungen an dem mit diesem Raume Boerhave's Ansichten.

Boerhave's Ansichten über Gase.

communicirenden Barometer schloß er auf die Menge der sich entbindenden Luft. Aber auch er unterschied noch nicht die verschiedenen Luftarten, welche er so erhielt, als wesentlich von einander verschieden.

Ebenso wenig die anderen, zunächst auf ihn folgenden Chemiker. So wurde 1750 in der Pariser Akademie der Wissenschaften eine Abhandlung von Venel über die Sauerbrunnen gelesen, worin stets vorausgesetzt wurde, die in diesen enthaltene Luft sei mit der gewöhnlichen atmosphärischen einerlei.

Black's Ansichten.

Scharfsinniger war Black, welcher (1755) bei seinen Arbeiten über den Unterschied zwischen den ätzenden und milden Alkalien (vgl. Seite 32 ff.) die Kohlensäure unter dem Namen der fixen Luft als ganz verschieden von der atmosphärischen erkannte. Der Apparat, dessen er sich zu ihrer Darstellung bediente, nähert sich schon sehr der heute noch gebräuchlichen pneumatischen Vorrichtung. Black warf kohlensaures Salz in eine Glasflasche, welche eine verdünnte Säure enthielt; die Flasche wurde schnell mit einem Kork verschlossen, durch welchen eine schwanenhalsförmige Röhre ging, deren anderes Ende unter ein mit Wasser gefülltes und in Wasser umgestülptes Gefäß tauchte.

In dem Streite, welcher sich nach Black über die Ursache der Kaustícität der Alkalien erhob (vgl. Seite 37 ff. dieses Theils), waren seine Anhänger zwar alle darin mit ihm einverstanden, daß die milden Alkalien sich durch einen Gehalt an Luft von den ätzenden unterscheiden; aber Verschiedenheit der Ansichten herrschte darüber, ob diese in den milden Alkalien enthaltene Luft von der atmosphärischen wesentlich verschieden sei, oder nicht. Mackbride erklärt sich in seinen Experimental Essays (1764) für eine wesentliche Verschiedenheit der fixen Luft von der atmosphärischen; er erkannte jedoch, daß die erstere in kleiner Menge in der letztern enthalten ist. Jacquin, in seinem Examen chemicum doctrinae Meyerianae (1769) meinte indeß, beide Luftarten seien nicht wesentlich verschieden. Die Frage, ob ein

Cavendish's Ansichten.

solcher Unterschied wirklich statthaben könne, unterwarf um diese Zeit Cavendish einer sorgfältigen Prüfung; in seinen Experiments on factitious Air, welche 1766 publicirt wurden, zeigte er, daß zwei solcher erkünstelten Luftarten, wie er die Gase nannte, von der atmosphärischen Luft ganz und gar verschieden sind, die fixe Luft nämlich und das Wasserstoffgas. Doch

Baumé's Ansichten.

meinte noch Baumé in seiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), man dürfe die verschiedenen Luftarten nicht als eigenthümliche Stoffe untersuchen, da sie nur Abänderungen der gemeinen Luft, Verunreinigungen

derselben durch aufgelöste fremdartige Körper, seien, sondern die Forschung müsse ausschließlich auf diese beigemischten Körper gehen, welche man von dem Auflösungsmittel, der eigentlichen Luft, zu isoliren streben müsse. Baumé's Ansichten über Gase.

Bergman, welcher 1774 Untersuchungen über die Kohlensäure publicirte, die ihn schon mehrere Jahre beschäftigt hatten, betrachtete dieselbe hier als ein eigenthümliches Gas. — Priestley scheint bei seinen ersten Versuchen über die Gase (1772) noch die Ansicht gehabt zu haben, sie seien nur veränderte atmosphärische Luft; wenigstens meint er einmal, jede verdorbene (zur Unterhaltung des Athmens nicht taugliche) Luft, — möge sie nun dargestellt sein, indem man in gemeiner Luft Kohlen verbrannt oder Metalle verkalkt u. s. w. habe, — lasse sich stets durch Schütteln mit Wasser wieder zu athembarer Luft machen; allein er widersprach selbst bald dieser Meinung. Später behandelte er stets die verschiedenen Luftarten, von welchen er eine so große Anzahl entdeckte (vgl. I. Theil, Seite 240 ff.), als wesentlich verschiedene Körper, die indeß Zusammensetzungen unter einander sein können; wie er denn die entzündliche Luft als Phlogiston und den Sauerstoff für einfachere Luftarten hielt, die atmosphärische Luft für Sauerstoff, der mit Phlogiston theilweise, den Stickstoff für solchen, der mit Phlogiston ganz gesättigt sei. Seine Ansichten hierüber sind indes nie ganz deutlich entwickelt; die Bildung von Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff suchte er z. B. daraus zu erklären, daß diese Luftarten Wasser in sich enthalten, und in seiner letzten Schrift: the doctrine of phlogiston established etc. (1800), erklärte er sich geradezu für die Hypothese, daß Wasser die Grundlage von allen Arten von Luft sei, und daß also ohne dasselbe keine derselben hervorgebracht werden könne; in einigen Fällen, wie bei der leichten brennbaren Luft, möge der Gehalt an Wasser wohl dem ganzen Gewicht des Gases entsprechen. — Sehen wir ab von den theoretischen Ansichten Priestley's, so ist noch das Verdienst hervorzuheben, welches er sich um die Chemie der Gase durch Angabe des pneumatischen Apparats erworben hat, der im wesentlichen noch unverändert nach seinen Angaben gebraucht wird. Er zuerst construirte die eigentliche Wanne mit dem Support für die mit Gas zu füllenden Gefäße, welche man bisher unbequemer durch Aufhängen oder in ähnlicher Art unter Wasser hielt. Er zuerst wandte den Quecksilberapparat an. Priestley's Ansichten.

Unter Priestley's Zeitgenossen waren noch mehrere Chemiker der Ansicht, es gebe eigentlich nur Eine wahre Luft, und die anderen Gase seien

Ansichten über Gase.

nur Modificationen derselben. Es gründete sich diese Ansicht auf das Vorurtheil, welches wir bei den Anhängern Stahl's um so tiefer eingewurzelt finden, je mehr die ganze Phlogistontheorie auf einer einzelnen Anwendung dieser Meinung beruhte, — daß nämlich alle Körper von gemeinsamen ausgezeichneten Eigenschaften Modificationen oder Zusammensetzungen Eines Körpers seien, der als der eigentliche Träger dieser Eigenschaften gelten müsse. Nach dieser Ansicht war in allen verbrennlichen Körpern ein Phlogiston, in allen Säuren eine Ursäure, in allem Aetzenden ein Kausticum angenommen

Macquer's Ansichten.

worden, und so meint auch noch Macquer in seinem Dictionnaire de Chymie (1778), ob er gleich die verschiedenen Gasarten getrennt, als besondere Körper, abhandelt, die ganze Chemie scheine ihm darzuthun, daß es nur eine einzige eigentliche Luft gebe, ebenso wie es nur Ein Feuer, Ein Wasser und Eine Erde gebe, welche letztere indeß noch nicht rein dargestellt, sondern uns nur in Abänderungen und in Zusammensetzungen, welche die ver-

Lavoisier's Ansichten.

schiedenen Erdarten derselben darstellen, bekannt sei. — Lavoisier sprach sich dagegen stets dafür aus, die Gase für wesentlich verschieden zu halten; seine Ansicht wurde mit der Aufnahme des antiphlogistischen Systems die herrschende; die Gase gelten von nun an als Verbindungen eines oder mehrerer Elemente mit Wärmestoff, als Körper, die unter einander nur hinsichtlich des Aggregationszustandes, nicht hinsichtlich ihrer chemischen Constitution, etwas Gemeinsames haben. Durch Lavoisier wurde auch die Bezeichnung Gas in das antiphlogistische System eingeführt; sie war seit van Helmont nur selten gebraucht worden; Macquer wandte sie zuerst wieder allgemein an und Lavoisier behielt sie dann bei.

So weit war hier die Geschichte der Erkenntniß der Gase im Allgemeinen zu geben; genauere Angaben werde ich bei der Berichterstattung über die einzelnen gasförmigen Körper anführen. Ehe wir zu der Betrachtung übergehen, wie sich unsere jetzigen Ansichten über die am frühesten untersuchte luftförmige Flüssigkeit, die atmosphärische, ausbildeten, will ich hier noch Einiges über frühere Dichtigkeitsbestimmungen an Gasen mittheilen.

Bestimmungen des spec. Gewichts der Gase.

Der Geschichte der Physik gehören die ersten Untersuchungen über das specifische Gewicht der atmosphärischen Luft an; für die Geschichte der Chemie haben die Angaben über die Dichtigkeitsverhältnisse der Gasarten Interesse, weil für diese später ein Zusammenhang mit den Verbindungsverhältnissen nachgewiesen wurde. Mayow ist wohl der Erste, welcher (1669)

das specifische Gewicht eines künstlich dargestellten Gases zu ermitteln suchte; von dem Rückstande aus der atmosphärischen Luft, nachdem sie zur Unterhaltung der Verbrennung gedient hat, welcher von Wasser nicht aufgenommen wird, giebt er an, er sei etwas leichter als gemeine Luft. Später versuchte Hales (1727) eine solche Bestimmung an der durch Destillation aus dem Weinstein erhaltenen Luft, fand aber keinen Unterschied in dieser Beziehung zwischen der künstlichen und der gemeinen Luft. Genügende Versuche über das specifische Gewicht der Gasarten stellte zuerst Cavendish an (1766); er bestimmte die Dichtigkeit des Wasserstoffgases zu 0,09, die des Kohlensäuregases zu 1,57, die Dichtigkeit der Luft als Einheit gesetzt. Ihm folgten Priestley, Lavoisier und besonders Kirwan, dessen Dichtigkeitsbestimmungen für die Gase vieles Ansehen genossen. In seinem Essay on Phlogiston (1787) theilte er folgende Bestimmungen mit (die eingeklammerten Zahlen bedeuten die jetzt als richtig angenommenen specifischen Gewichte): Bestimmungen des spec. Gewichts der Gase.

Gemeine Luft		1,000	(1,000)
Dephlogistisirte Luft	(O)	1,103	(1,109)
Phlogistisirte Luft	(N)	0,985	(0,971)
Salpeterluft	(N_2O_2)	1,194	(1,040)
Vitriolsaure Luft	(SO_2)	2,265	(2,219)
Fire Luft	(CO_2)	1,500	(1,525)
Hepatische Luft	(SH_2)	1,106	(1,179)
Alkalische Luft	(N_2H_6)	0,600	(0,589)
Brennbare Luft	(H)	0,084	(0,069)

Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Gasarten erhielt für die Chemie hauptsächliche Wichtigkeit, nachdem Gay-Lussac (1808) seine Entdeckungen über die einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase gemacht hatte, und man daraus zur Erkenntniß des Zusammenhanges zwischen dem specifischen Gewicht eines Körpers im Gaszustande und seinem Atomgewichte gekommen war (vgl. Seite 377 ff. im II. Theile). In dieser Beziehung wurden auch von jetzt an Bestimmungen der Dampfdichtigkeit häufiger von Chemikern ausgeführt; Gay-Lussac selbst untersuchte mehrere Dämpfe auf diese Eigenschaft schon 1809. Die Bekanntwerdung von Dumas' Methode (1826), die Dampfdichtigkeit zu ermitteln, trug endlich vorzüglich dazu bei, daß solche Bestimmungen jetzt so vielfach vorliegen.

Mit der genauern Erkenntniß der Gase als von der gemeinen Luft verschiedener Körper hatte man sie auch von den Dämpfen unterschieden, in- Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen.

Erkenntniß des wahren Verhältnisses der Gase zu den Dämpfen.

dem man die eigentlichen Gase als permanent elastisch-flüssige, die Dämpfe als condensirbare elastisch-flüssige Körper definirte. Lavoisier machte zwar schon 1784 darauf aufmerksam, daß diese Verschiedenheit keine absolute sei, indem z. B. der Aether in einer Atmosphäre, in welcher das Quecksilber nur etwa 20 Zoll hoch stehe, als wahres Gas erscheinen müsse. Jener Unterschied wurde indeß doch noch lange anerkannt, und die Ansicht, daß gewissen Körpern die Gasform wesentlich zukomme, erhielt sich, bis Faraday (1823), nachdem er auf H. Davy's Anregung die Einwirkung der Wärme auf Chlorhydrat in verschlossenen Gefäßen studirt und die Condensation des Chlors außer Zweifel gesetzt hatte, ein Verfahren kennen lehrte, um mehrere bis dahin für permanent gasförmig gehaltene Körper in den tropfbar flüssigen Zustand überzuführen.

Ansichten über die Constitution der Atmosphäre.

Gehen wir nach dieser allgemeinen Betrachtung der Erkenntniß verschiedener Gasarten zu der Untersuchung über, welche Ansichten man über die atmosphärische Luft hegte. In chemischer Beziehung ist aus der Zeit, wo die atmosphärische Luft für ein Element galt, die Ansicht vorzüglich wichtig, daß sich die Luft in Wasser, und umgekehrt, verwandeln könne; außerdem haben wir dann noch durchzugehen, wie die Luft als ein zusammengesetzter Körper erkannt worden ist.

Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander.

Seit Aristoteles galten Luft, Wasser, Feuer und Erde als Elemente, aber eine Verwandlung derselben in einander wurde für möglich gehalten (vergl. Seite 269 ff. im zweiten Theile). Plinius spricht sich für diese Verwandlung mehrmals deutlich aus; nach ihm entstehen die Wolken (Wasser) durch Verdickung der Luft: aër densatur nubibus, oder: Non negaverim, nubes liquore egresso in sublime, aut ex aëre coacto in liquorem gigni. Die Luft (welche sich als Wind kund giebt) entsteht umgekehrt aus dem Wasser: Ventos, vel potius flatus, posse et ex arido siccoque anhelitu terrae gigni non negaverim; posse et aquis aëra exspirantibus, qui neque in nebulam densetur, nec crassescat in nubes. Diese Meinung erhielt sich lange. So glaubte Paracelsus, die Luft bestehe aus Wasser und Feuer, das erstere gehe durch Einwirkung des letzteren in wahre Luft über. Zuerst leugnete dies van Helmont, welcher geradezu die Behauptung aufstellte: aquam nunquam, nequidem per frigus,

perire, aut in aërem, ullis naturae aut artis conatibus, mutari posse, et vicissim aërem nullis saeculis aut dispositionibus (nequidem pro gutta unica) in aquam reduci posse. Durch die stärkste Compression, versicherte er, könne die Luft nicht zu Wasser verdichtet werden, und er stützte sich auf einen Versuch, wo bei starker Zusammendrückung der Luft in einer eisernen Pumpe diese zersprengt wurde, was nicht geschehen sein könne, wenn sich die Luft zu Wasser verdichtet hätte. Ebenso leugnete Boyle bestimmt, daß eine Verwandlung von Luft in Wasser oder umgekehrt statthaben könne. Doch blieb dieser Gegenstand noch lange streitig; Newton scheint den Wasserdampf als einen der Luft mindestens nahe verwandten Körper angesehen zu haben; aqua calore convertitur in vaporem, qui est genus quoddam aëris, meint er in der Optice (1701). So behauptete auch die Verwandelbarkeit des Wassers in Luft in Deutschland Eller 1745, in Frankreich Demachy 1774, und bestimmt glaubte noch de Luc in seinen Idées sur la Météorologie (1786), der Wasserdampf könne sich unter Mitwirkung der Elektricität in gemeine Luft und diese wiederum in Wasser verwandeln, und nur auf diese Weise lasse sich die oft plötzliche Wolkenbildung erklären.

Ueber die Verwandlung von Luft und Wasser in einander.

Diese Ansicht wurde dadurch widerlegt, daß man die Luft als eine Zusammensetzung von einfachen Stoffen kennen lernte, welche weder einzeln in Wasser verwandelbar sind, noch sich zu chemischen Verbindungen vereinigend Wasser hervorbringen können.

Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der Atmosphäre.

Die Nothwendigkeit der Luft zur Unterhaltung des Athmungsprocesses mußte von Anfang an erkannt sein; in Beziehung hierauf wird auch die Luft schon in den frühesten Zeiten zu den Elementen, zu den Dingen, deren Vorhandensein für die Existenz einer Menge von Gegenständen nothwendig ist, gerechnet. Bis zu dem 17. Jahrhundert wird aber stets die atmosphärische Luft als ein einfacher Körper betrachtet, der als Ganzes wirke; der Chemiker, welcher im Anfange jenes Jahrhunderts die gründlichsten, seiner Zeit weit vorgreifenden Kenntnisse über die Luft als einen Körper, der chemische Verbindungen einzugehen im Stande sei, besaß — Jean Rey war (1630) der Ansicht, die atmosphärische Luft wirke als Ganzes, nicht etwa nur theilweise, wenn sie die Gewichtszunahme der Metalle bei der Verkalkung hervorbringe. Aber gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts werden schon Ansichten geäußert, welche die atmosphärische Luft als eine Mischung verschiedener Körper be-

Ansichten darüber, wie die Luft bei dem Athmen wirkt.

trachten lassen. Nach diesen Ansichten ist zwar die atmosphärische Luft ein Element (und sogar, nach der Meinung Vieler, wie in dem Vorhergehenden weitläufiger entwickelt worden ist, der einzige an und für sich luftförmige Körper), aber sie enthält Beimischungen, welche für gewisse Processe, wie z. B. das Athmen und das Verbrennen, vorzugsweise wirksam sind. Die Untersuchung, wie die Luft bei dem Athmen wirkt, steht in so engem Zusammenhange mit der Erkenntniß ihrer Constitution, daß wir hier nothwendig den Ansichten über das Athmen, so weit sie vom chemischen Standpunkt aus entwickelt wurden, Aufmerksamkeit schenken müssen.

Van Helmont bemerkte schon, daß, wenn in einem mit Wasser abgesperrten Gefäße ein Licht brennt, das Wasser in das Gefäß hineindringt, und in der zuletzt noch vorhandenen Luft die Flamme erlischt; doch untersuchte er diese Luft nicht genauer. Andere Ansichten darüber, inwiefern die

Sylvius' Ansicht.

Luft durch Gehalt an gewissen Bestandtheilen wirkt, äußerte Sylvius de le Boë, und zwar zunächst in Beziehung auf den Athmungsproceß. In seiner Disputatio de respiratione usuque pulmonum (1660) entwickelte er seine Gründe, weßhalb er das Athmen als etwas der Verbrennung ganz Aehnliches betrachte. Die Aehnlichkeiten sind indeß nach ihm nur äußerliche, daß nämlich, wie starkes Feuer den Zutritt von mehr Luft nöthig habe, als schwaches, so auch bei starkem Athmen mehr Luft verbraucht werde, als bei schwachem, und daß mit der Absperrung der Luft das Verbrennen und das Athmen gleichmäßig unterbrochen werden. Ganz anders aber wirkt nach ihm die Luft bei dem Athmen, als bei dem Verbrennen. Das Eintreten von Luft in den Körper wirkt nämlich nach Sylvius nicht wärmeerregend, sondern abkühlend; er sieht das Athmen nicht wie das Verbrennen als eine Quelle der Wärme an. Als den Ort der Wärmeerzeugung in dem menschlichen Körper betrachtet Sylvius das Herz; Wärme werde hier frei, indem säuerlicher Milchsaft mit alkalischem Blute zusammenkomme und aufbrause (vergl. Seite 136 ff. im I. Theile). Die Wirkung der eingeathmeten Luft bestehe nun darin, die Hitze, welche das Blut bei dem Aufbrausen in dem Herzen angenommen habe, zu mäßigen, und bei dem Ausathmen werden die bei jenem Aufbrausen entwickelten Dämpfe ausgestoßen. Die kühlende Wirkung aber verdanke die Luft dem Gehalt an einem kühlenden Salze, an Salpeter. Ueber das Vorkommen von Salzen in der Luft sprach sich Sylvius noch weiter in einer Rede de affectus epidemii Leidae anno 1669 grassantis causis naturalibus aus; nach ihm sind in der

Sylvius' Ansicht.

Luft Salpetersäure und flüchtiges Laugensalz enthalten; die erstere werde in den nördlichen Ländern durch unterirdisches Feuer in die Atmosphäre getrieben, und der Nordwind führe sie zu uns, das letztere hingegen bringe der Südwind aus den südlichen Gegenden. Sei Salpetersäure mit flüchtigem Laugensalz gebunden in der Luft, so entstehe strenge Kälte, gleich wie bei der Auflösung von Salmiak in Wasser starke Abkühlung eintrete.

Diese Ansichten van Helmont's waren hier wiederzugeben, weil in ihnen zuerst eine Meinung auftritt, welche später allmälig sich verbessernd zu ziemlich richtigen Urtheilen über die Wirkung Eines Bestandtheils der Atmosphäre führte, die Meinung nämlich, in der Luft seien salpetrige Theilchen enthalten. Zunächst findet man dies wieder vermuthet von Hooke in seiner Micrographia (1665), welcher hier allgemein behauptete, in der Luft befinde sich ein Bestandtheil, welcher einem im Salpeter zu findenden ähnlich sei, ohne jedoch diese Ansichten weiter zu entwickeln (vergl. die Geschichte der Verbrennungstheorieen, Seite 133 dieses Theils). Ausführlicher wird die Annahme, daß in der Luft salpetrige Theilchen existiren, welche an der Verbrennung, dem Athmen, der Bildung von Säuren u. s. w. einen activen Antheil nehmen, von Mayow (Tractatus duo de respiratione et de rhachitide 1668 und besonders Tractatus quinque medico-physici 1669) entwickelt. In dem letztern Werke enthält die Abhandlung de Sal-Nitro et Spiritu nitro-aëreo so vieles hierher Gehörige vom größten Interesse, daß eine weitläufigere Analyse eines Theils derselben hier zu geben ist. Mayow beginnt mit einer Untersuchung über die Zusammensetzung des Salpeters. Er kommt zu den Schluß, der Salpeter bestehe aus einer sehr feurigen Säure und Alkali. Er spricht nun von der Entstehung des Salpeters; hierzu trage die Luft bei, denn ausgelaugte Salpetererde belade sich wieder mit dem Salze, wenn sie nochmals längere Zeit der Luft ausgesetzt werde. Aber nicht der ganze Salpeter stamme aus der Luft, denn er selbst sei nicht flüchtig, und auch das Alkali in ihm sei es nicht; nur der flüchtige Theil des Salpeters komme aus der Luft, der fixe hingegen von der Erde. Den Ursprung des flüchtigen Theils des Salpeters, der Salpetersäure, bespricht er nun im 2. Kapitel, de parte aërea igneaque spiritus nitri. Diese Säure verdanke wohl ihre Entstehung der Luft, wie schon vorher nachgewiesen sei, und viele Thatsachen bezeugen; so z. B., daß salia quaecunque fixa, et volatilia, uti etiam vitriola, ad totalem spirituum acidorum expulsionem calcinata, postquam aliquandiu aëri exposita

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

fuerint, aciditatem quandam contrahant, et aliquatenus nitrosa evadant. Porro chalybis limatura, aëri humido exposita, haud aliter quam a liquoribus acidis corroditur, et in crocum martis aperitivum convertitur. Ut videatur spiritum quendam acidum nitrosumque in aëre residere.

Dieſer Schluß iſt der Uebergang zu Mayow's Syſtem, und dieſes ſelbſt iſt richtiger, als die Schlußfolgerung, durch welche er zu der Aufſtellung deſſelben gelangte. Mayow erinnert zuerſt, die Luft könne unmöglich wahre Salpeterſäure in ſich enthalten, denn dieſe wirke auf die Thiere und die Flamme ganz anders, als die Luft. Alſo könne die Salpeterſäure nicht gebildet in der Luft vorhanden ſein; quanquam autem spiritus nitri totaliter ab aëre non procedit, credendum tamen est, partem ejus aliquam ab aëre oriundam esse, aus den vorhin angezeigten Gründen.

Mayow geht nun direct zu dem Beweis über, daß dieſer Theil der Luft, welcher zu der Bildung der Salpeterſäure beiträgt und in ihre Zuſammenſetzung mit eingeht, zugleich der Theil der Luft iſt, welcher die Verbrennung unterhält. Concedendum esse arbitror, nonnihil, quicquid sit, aëreum, ad flammam quamcunque conflandam necessarium esse; denn bei Abſperrung der Luft verlöſcht die Flamme. At non est existimandum, pabulum igneo-aëreum (dieſer das Verbrennen unterhaltende Stoff) ipsum aërem esse, sed tantum partem ejus magis activam, subtilemque; denn in einem (mit Waſſer abgeſperrten) Raume verlöſchen die Lichter eher, als die ganze Luft verzehrt iſt.

Dieſer das Verbrennen unterhaltende Theil der Luft iſt nun nicht Salpeter, wie Einige glauben, wohl aber arbitrari fas est, particulas aëris igneas, ad flammam quamcunque sustinendam necessarias, in sal-nitro hospitari, partemque ejus magis activam igneamque constituere; denn die Zumiſchung von Salpeter zu einer brennbaren Subſtanz erſetzt den Zutritt der Luft; Schwefel brennt im luftleeren Raume nicht, wohl aber, wenn ihm Salpeter beigemiſcht iſt. Mayow kommt ſo zu dem Schluß, partem nitri aëream nihil aliud, quam particulas ejus igneo-aëreas esse, und bemerkt dann: Circa partem spiritus nitrosi aëream statuimus, eam nihil aliud esse, quam particulas igneo-aëreas, quae ad flammam quamcunque conflandam omnino necessariae sunt. Quocirca particulas istas igneas, aërique communes, particulas nitro-aëreas sive spiritum nitro-aëreum in futurum nuncupare liceat.

In dem 3. Kapitel ſpricht nun Mayow de spiritus nitro-aërei igneique natura. Er ſei an und für ſich nicht ſauer, nicht fix; er ſei zur Verbrennung nothwendig (vergl. Seite 134); er trete bei der Verkalkung der Metalle an dieſe, und ſei die Urſache der Gewichtsvermehrung (vergl. Seite 135); er ſei in den Säuren enthalten, was in dem 4. Kapitel, de liquorum acidorum ortu beſonders beſprochen wird (vergl. Seite 14 f.); er vorzüglich wirke bei der Gährung (vergl. da), wie im 5. Kapitel de fermentatione auseinandergeſetzt wird. In dem 6. Kapitel endlich ſpricht Mayow de spiritu nitro-aëreo, quatenus obrigescentiam vimque resiliendi rebus inducit, hier kommt für unſern Gegenſtand nichts beſonders Bemerkenswerthes vor; im 7. zeigt er, vim aëris elasticam a spiritu nitro-aëreo provenire; er zeigt hier, daß bei der Verbrennung (in mit Waſſer abgeſperrten Gefäßen) das Volum der Luft vermindert wird, ebenſo bei dem Athmen. Die Analogie zwiſchen dem Athmungs- und dem Verbrennungsproceß beweist Mayow noch, indem er durch das Experiment zeigt, daß das Athmen eines Thiers und das Brennen einer Kerze in einem gewiſſen Raume nur etwa halb ſo lang ſtattfindet, als das Athmen des Thiers allein, oder das Brennen der Kerze allein. Er ſchließt: credendum est, animalia ignemque particulas ejusdem generis ex aëre exhaurire. Er hebt hervor, daß bei der Verbrennung und dem Athmen eine Luft zurückbleibt, welche zur Unterhaltung dieſer Proceſſe unfähig iſt, und er wiederholt den Schluß, nicht die ganze Luft ſei zur Reſpiration und zur Verbrennung tauglich. Er beſpricht dann, wie die particulae nitro-aëreae, welche der Luft durch die Verbrennung und das Athmen entzogen werden, ihr wohl wieder zukommen, und vermuthet, ſie mögen ihr durch die Sonnenſtrahlen wieder zugeführt werden. In dem 8. Kapitel handelt er de spiritu nitro-aëreo, quatenus ab animalibus hauritur. Er ſucht hier zu beweiſen, daß bei dem Athmen die particulae nitro-aëreae aus der Luft von dem Blute in den Lungen abſorbirt werden, und daß dadurch eine Gährung entſtehe, welche mit Wärmeentwicklung verbunden ſei, ähnlich wie die Kieſe ſich bei Aufnahme jener Partikeln (wodurch ſie in Vitriole übergehen) erhitzen; und Mayow zweifelt nicht, daß dieſe Gährung die Urſache der Blutwärme ſei; das Warmwerden der Thiere bei ſtarker Bewegung habe darin ſeinen Grund, daß alsdann ſtärkeres Athmen und ſtärkere Gährung im Blute wegen größerer Aufnahme jener Partikeln aus der Luft ſtattfinde. Ebenſo werde die blühendere Farbe des arteriellen Blutes durch die Verbindung des dunkleren

Mayow's Anſichten über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

Mayow's Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

venösen mit den particulis nitro-aëreis hervorgebracht. — Die anderen Kapitel enthalten nichts für unsern Gegenstand besonders Wichtiges.

Was die anderen Bestandtheile der Luft angeht, welche sie mit dem spiritus nitro-aëreus constituiren, so ermittelte Mayow, daß die Luft, welche nach dem Verbrennen in geschlossenen Gefäßen über Wasser zurückbleibt, etwas leichter ist, als die gemeine Luft, und daß sie die Verbrennung nicht unterhält und von Wasser nicht absorbirbar ist.

Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Mayow's scharfsinnige Ideen fanden Anklang bei mehreren seiner Landsleute; in ähnlicher Art, wie er es versucht hatte, strebte auch der berühmte Arzt Thomas Willis, eine Erklärung für das Athmen und die Entstehung der thierischen Wärme zu geben. Mayow hatte das Athmen als einen dem Verbrennen ähnlichen Proceß betrachtet, weil in beiden Fällen Absorption des spiritus nitro-aëreus stattfinde; die Entstehung der Blutwärme hatte er als auf einer Gährung beruhend betrachtet. Willis hingegen betrachtet das Athmen und das Verbrennen als gleiche Processe; durch die Respiration werde eine wahre Verbrennung eingeleitet, die nur sehr langsam vor sich gehe. Seiner Abhandlung: Affectionum, quae dicuntur hystericae et hypochondriacae, Pathologia spasmodica vindicata (1671), ist eine Exercitatio medico-physica de sanguinis incalescentia sive accensione beigefügt, worin folgende Meinungen vertheidigt werden: Die Blutwärme könne nur auf dreierlei Arten entstehen, auf welche allein Flüssigkeiten sich zu erhitzen vermögen; durch Zuführung von Wärme, oder durch Mischung von Säuren mit anderen Körpern, oder durch Verbrennung. Daß die Blutwärme eine Wirkung der beiden ersteren Ursachen sei, wird geleugnet, aber er behauptet, daß sie von der dritten Ursache herrühre: Quoad tertium, quo liquida effervent, modum: licet durus videatur sermo sanguinem accendi, attamen cum nulli praeterea possumus, quid vetat huic causae incalescentiam ejus adtribuere? Er stützt sich bei seiner Beweisführung auf die Verbrennungstheorie, welche wir schon oben (Seite 135) mitgetheilt haben, und erklärt nun die Athmungserscheinungen. Ersticken ist nach ihm die Folge davon, daß die particulae nitrosae, welche einen Bestandtheil der Luft ausmachen (weßhalb Salpeter ebenso gut als Luft die Verbrennung unterhalten kann), nicht mehr in die Lungen treten können; in den Lungen geht nach ihm die Einwirkung dieser Partikeln auf das Blut vor sich. Die Verbrennung des Blutes im Menschen

findet nach Willis von seiner Zeugung an Statt; in dem Fötus geht sie aber kaum merklich vor sich, instar titionis cinere obvoluti tarde ac minute solum ardet, et calorem vix ullum dispergit; — — quam primum vero foetus, partu tempestivo in lucem editus, spirare incipit, ignis vitalis pabulum nitrosum illico accipiens, se late explicat, ac per totam massam sanguineam effervescentia excitata quandam quasi flammam accendit; et quia sanguis tum primo in pulmones irruens, ibidemque aëris accessu potitus, exardescere incipit, visceris istius caro prius rubicunda, mox in subalbidam, instar carnis elixae, mutatur, atque sanguis ipse insignem alterationem subit, nam qui e dextro cordis sinu vasa pneumonica atropurpureus fluit, inde statim e pulmone redux, calorem coccineum et quasi flammeum inducit, adeoque rutilans sinistrum cordis sinum et arterias appendices pertransit. — — Quod autem spectat ad colorem sanguinis, inter circulandum ab atropurpureo in coccineum, et ab hoc in illum, tam varie immutatum, dico hujus causam immediatam esse, acris nitrosi cum sanguine admistionem; quod certe constat, quia mutatio in coccineum ibidem loci incipit, ubi sanguis aëris accessu maxime potitur.

Willis' Ansichten über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Auch Boyle beschäftigte sich mit der Untersuchung, inwiefern Athmen und Verbrennen die Luft verändert, und ob ein bestimmter Bestandtheil der Luft hieran besondern Antheil nehme; seine Tracts, containing Suspicions about some hidden qualities of the Air (1674), seine Second continuation of new Experiments physico-mechanical touching the Spring and Weight of the Air and their Effects, wherein are contained divers Experiments made both in compressed and also in factitious Air, about Fire, Animals etc. (1680), seine General history of the Air (1692) und mehrere andere Schriften aus dieser Zeit enthalten vieles Dahingehörige. Doch war Boyle zu vorsichtig, als daß er so bestimmte Schlußfolgerungen wie seine Vorgänger gewagt hätte. Boyle überzeugte sich, daß bei der Verbrennung und bei dem Athmen etwas aus der Luft weggenommen wird, was er aber nur unbestimmt bezeichnet als some vitale substance diffussed through the air, whether it be a volatile nitre, or (rather) some yet anonimous substance, sydereal or subterraneal. Diese Substanz als eine salpetrige zu bezeichnen, wie es die anderen eben besprochenen Gelehrten gethan hatten, nahm Boyle Anstand, weil es keineswegs direct nachgewiesen sei, daß jener Bestandtheil

Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft.

Boyle's Ansichten über die Zusammensetzung der Luft.

der Luft wirklich salpeterartig sei; though I agree with them, in thinking, that the air is in many places impregnated with corpuscles of a nitrous nature, yet I confess, that I have not been hitherto convinced of all, that is wont to be delivered about the plenty and quality of the nitre in the air: for I have no found, that those, that build so much upon this volatile nitre, have made out by any competent experiment, that there is such a volatile nitre abounding in the air. Welches aber die anderen Bestandtheile der Luft seien, untersuchte Boyle nicht; namentlich unterließ er es, genauer die Natur des Rückstandes von Luft zu untersuchen, welcher bei der Verkalkung von Metallen in geschlossenen Räumen blieb. Diese Lücke wurde später zuerst von Hawksbee ausgefüllt, welcher 1710 die Luft, die über glühende, in Röhren eingeschlossene, Metalle hingestrichen war, genauer prüfte; er fand, daß die so veränderte Luft unathembar ist, und die Flamme auslöscht.

Andere Ansichten über die Atmosphäre, um 1700.

Während man in England gegen das Ende des 17. Jahrhunderts, nach Mayow's und Willis' Bemühungen zu urtheilen, auf dem besten Wege zu sein schien, die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft, und insbesondere denjenigen ihrer Bestandtheile, welcher an der Verkalkung, der Verbrennung und dem Athmen activen Antheil nimmt, zu erkennen, schenkte man in den anderen Ländern diesem Gegenstande nur wenig Aufmerksamkeit, und wo dies geschah, verwickelte man sich in irrigen Ansichten. So herrschten in Deutschland zu jener Zeit noch die verworrenen Meinungen von schwefligen, mercurialischen und salzigen Theilchen, die in der Luft seien. In diesem Sinne behauptete der kurbrandenburgische Leibarzt Elsholz in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1675, die Luft enthalte salzige (saure) Bestandtheile, denn Kolkothar (der Rückstand von der Destillation des Eisenvitriols) liefere bei wiederholter Destillation neuerdings Schwefelsäure, wenn er zuvor lange der Luft ausgesetzt gewesen sei; und die schwefligen Theile aus der Luft lassen sich nach ihm in gläsernen Gefäßen unter der Form eines braunen Pulvers aus den Sonnenstrahlen sammeln. So auch schloß Stahl noch in seiner »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen« (1723), daß in der Atmosphäre Schwefelsäure enthalten sei, weil aus einer (unreinen) Potaschelösung, welche der Luft lange ausgesetzt bleibe, schwefelsaures Kali auskrystallisire. Und solche Behauptungen konnten bei vielen Chemi-

kern die richtigeren Ansichten verdrängen, welche Mayow und einige seiner Zeitgenossen über die Constitution der Luft aufgestellt hatten; wenig berücksichtigt wurden diese, und schon in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts kaum mehr beachtet.

Hales' Ansichten über die Atmosphäre.

So betrachtet Hales in seinen Vegetable Staticks (1727) die atmosphärische Luft als ein Ganzes; er weiß wohl, daß die Luft durch die Verbrennung von Körpern in ihr nur vermindert, nicht gänzlich absorbirt wird, allein er zieht daraus nicht den Schluß, daß nur ein Theil der Luft bei der Verbrennung mitwirkt. Er ist der Ansicht, daß bei dem Athmen Luft von dem Blute in den Lungen absorbirt wird, allein er läßt auch hier die Absorption auf die ganze Luft, nicht auf nur einen Theil derselben, gehen. So ist Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732) weit entfernt davon, zu glauben, die thierische Wärme hänge mit dem Athmungsprocesse zusammen, sondern er stellt sich vor, sie entstehe durch die Reibung des Blutes an den inneren Wandungen der Adern. An fluida tritu calorem non generant? fragt er, und fährt fort: si elastica, omnino. Si non elastica, difficulter. Unde aqua difficulter tritu calet. Attamen si fluida non elastica urgentur impetu summo, per angustissimos canales, calor ab attritu in iis suscipitur, quia Elementa ultima in his elastica utcunque videntur esse. Si vero fistulae elasticae sint, per quas liquor agitur, tum tanto ardentior poterit calor gigni. Hinc sanguis noster elasticus, per arterias elasticas violenter actus, calet in motu sanitatis. At vero, quo indoles sanguinis plus vergit in ingenium aquae neutiquam elasticae, eo minus caloris intra corpus producitur; aut etiam, quo in arteriis ipsis elater magis deficit. Das Athemholen hat nach Boerhave, ähnlich wie es schon Sylvius de le Boë (Seite 190) sich gedacht hatte, den Zweck, das Blut in den Lungen abzukühlen, welches hier, wo es die stärkste Reibung ausübe, sich sonst so stark erhitzen würde, daß eine Zersetzung desselben augenblicklich erfolgen müßte. Sanguis in arctos, elasticos, fortes canales arteriae pulmonalis, vi cordis dextri, atque molimine ingenti respirationis, pressus actusque, necessario per unum pulmonem fertur copia aeque magna, quam, eodem tempore, per universum corpus, omnesque ejusdem partes, simul. Hinc igitur idem sanguis nulla in parte corporis usque adeo atteri adeoque et calescere poterit, quam in pulmone solo. Foret ergo calor illius homini intolerabilis, imo lethalis. Verum aër, respirando ductus in pulmonem, est semper

Boerhave's Ansicht über das Athmen und den Ursprung der thierischen Wärme.

Boerhave's Anſicht über das Athmen und den Urſprung der thieriſchen Wärme.

frigidior longe, quam hic sanguis. Et, per Malpighiana, sanguis hic in arteriolas minimas fusus, quae vesiculis pulmonum tenuissimis applicantur undique, per superficies ergo incredibiliter latas, exponitur aëri per omnia momenta temporis renovato, adeoque semper frigido, unde sanguis, ex se, in nulla iterum totius corporis plaga refrigeratur plus, hoc respectu, quam in pulmone nostro. Vah! quae mirabilitas! ubi in alios, necessarios, usus maxime calefieri debebat sanguis, ibi rursum maxime refrigerari omnino debuit ob alias, aeque necessarias, causas. Salva vitae integritate, non poterat sanguis, chylusque recens, apte agi per omnes totius machinae fistulas vitales, nisi vi summi attritus solveretur in elementa subtilissima, maximeque divisa, in pulmonibus; id vero fieri haud poterat sine ingenti simul nato calore. Si autem ille tantus mansisset applicatus sanguini non refrigerato simul per alias, et quidem eodem pariter tempore applicatas, causas; omnis ille sanguis, inquam, brevissimo tempore, totus computruisset, atque sustulisset omnium sane pestilentialissimo morbo vitam. Auf dieſe Weiſe urtheilte Boerhave über das Athemholen und die thieriſche Wärme, mißtrauiſch gemacht durch die großen Irrthümer, welche die iatrochemiſche Schule begangen hatte, gegen alle Erklärungsweiſen, welche die Lebensproceſſe auf chemiſche zurückzuführen ſuchten.

Black hat Nichts über die Zuſammenſetzung der Atmoſphäre geäußert, wohl aber conſtatirte er (1757), daß bei dem Athmen fixe Luft erzeugt wird, dieſelbe, welche die ätzenden Alkalien mild macht. Er überzeugte ſich davon, weil die ausgeathmete Luft, durch ein Glasrohr in Kalkwaſſer geblaſen, dieſes fällt, und er glaubte, das Athmen beſtehe vorzugsweiſe, wenn nicht ausſchließlich, in der Verwandlung der atmoſphäriſchen Luft in fixe.

Endlich kam die Zeit, wo durch die ſo verſchiedenartigen Beſtrebungen Prieſtley's, Scheele's und Lavoiſier's die Conſtitution der Atmoſphäre feſtgeſtellt und die Natur ihrer einzelnen Beſtandtheile genauer unterſucht wurde.

Prieſtley's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre.

Prieſtley's Arbeiten, welche hierher gehören, ſtehen keineswegs unter ſich in einem ſtreng folgerechten Zuſammenhange; er entdeckte Vieles, was auf die Zuſammenſetzung der Atmoſphäre Bezug hat, ehe er dieſen Gegenſtand als eigentliches Ziel ſeiner Unterſuchungen ſich vorſetzte. Schon 1771 fand er, daß die fixe Luft, welche ſich bei dem Athmen bildet und die atmo-

sphärische Luft zur Unterhaltung des Lebensprocesses untauglich macht, durch die Pflanzen in solche verwandelt wird, welche wieder zum Athmen tauglich ist, allein noch wußte er nicht, daß in der Atmosphäre Ein Bestandtheil sich befindet, der allein den Lebensproceß unterhält, und in welchen die fixe Luft von den Pflanzen umgewandelt wird. Er entdeckte 1772 in dem Stickoxyd ein Mittel, diesen Bestandtheil der Luft quantitativ zu bestimmen, ohne noch sein Vorhandensein zu ahnen; nur empirisch wies er nach, daß dieses Gas mit atmosphärischer Luft eine um so beträchtlichere Raumsverminderung hervorbringt, je weniger sie bereits durch den Athmungsproceß verdorben ist. In demselben Jahre veröffentlichte er die Entdeckung, daß, wenn man Kohlen in einem mit Wasser abgesperrten Glasgefäße durch ein Brennglas entzündet, fixe Luft entsteht; daß ein Fünftheil von der angewandten Luft hierbei in fixe Luft umgewandelt und von Kalkwasser absorbirbar wird, daß die rückständige Luft weder das Verbrennen noch das Athmen zu unterhalten fähig ist, noch von einer feuchten Mischung aus Eisenfeile und Schwefel absorbirt wird. Er betrachtete weder diese rückständige Luft als einen Bestandtheil der Atmosphäre, noch jene Luft, welche bei der Verbrennung in fixe Luft umgewandelt wurde. Schon ein Jahr früher, wie er gleichfalls 1772 veröffentlichte, hatte er sogar diesen letztern Bestandtheil der Luft ziemlich rein erhalten, durch Erhitzung des Salpeters in einem Flintenlauf, und er hatte bemerkt, daß das sich hier entwickelnde Gas die Verbrennung ungemein befördert. Erst 1774 widmete er diesem Bestandtheile der Luft nähere Aufmerksamkeit; am 1. August dieses Jahres stellte er aus dem rothen Queckſilberkalk durch Erhitzung ein Gas dar, das vom Wasser nicht absorbirt wurde, und in welchem die Verbrennung mit größerer Lebhaftigkeit, als sonst, stattfand. Priestley's erste Schlußfolgerung erinnert, zum letzten Mal, an die salpetrigen Theilchen in der Luft, welche Hooke, Mayow und Willis supponirt hatten; die Eigenschaft des neuen Gases, auf verbrennende Substanzen ähnlich wie Salpeter zu wirken, leitete ihn zuerst auf die Vermuthung, der Queckſilberkalk, aus dem es ausgetrieben worden war, möge bei seiner Bereitung (durch Erhitzen des Queckſilbers in offenen Gefäßen) etwas Salpeterartiges angezogen haben. Bei seinem Aufenthalt in Paris 1774 verschaffte er sich ganz reines Queckſilberoxyd, welches ihm dieselbe Luftart ergab. Er verglich sie mit einer andern, welche er schon früher entdeckt hatte, dem Stickoxydul, das gleichfalls die Verbrennung begünstigt, allein es war auch hiervon verschieden. Endlich prüfte er die Idee,

Priestley's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Entdeckung des Sauerstoffgases.

ob das Queckſilber vielleicht bei ſeiner Bereitung dieſes Gas auf der Luft anziehe, an der Mennige, welche auf ähnliche Weiſe dargeſtellt wird, und er erhielt aus dieſer daſſelbe Gas. Er fand ſpäter, daß dieſe Luftart etwas ſchwerer iſt, als gewöhnliche Luft, und von 1775 an vertheidigte er die Anſicht, ſie ſei das eigentliche Unterhaltungsmittel des Athmens und des Verbrennens, ſie ſei reine, von Phlogiſton freie, alſo dephlogiſtiſirte Luft, und in der gemeinen Luft ſei ſie als Beſtandtheil enthalten, mit anderer Luft, phlogiſtiſirter, gemengt.

Rutherford's Entdeckung des Stickſtoffs.

In Beziehung auf dieſen andern Beſtandtheil der Luft hatte man inzwiſchen gleichfalls Fortſchritte gemacht. Prieſtley's Landsmann Rutherford zeigte 1772, daß, Hales' Anſicht (vergl. Seite 183) entgegen, die atmoſphäriſche Luft durch den Athmungsproceß nicht nur durch Beladung mit ſchädlichen Dämpfen verdorben wird, ſondern daß ſie einen Beſtandtheil in ſich enthält, welcher an und für ſich zur Unterhaltung des Athmens und des Verbrennens unfähig iſt. Er ſtellte dieſen dadurch dar, daß er aus Luft, in welcher Thiere geathmet hatten, die fixe Luft durch Kalilauge entfernte; der Rückſtand verlöſchte, im Widerſpruch gegen Hales' Behauptung, die Flamme und erſtickte die hineingebrachten Thiere.

Scheele's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre.

Geordneter, als Prieſtley's Verſuche, und nach dem Ziel der Unterſuchung bewußter hinſtrebend, waren Scheele's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre. Sie ſind in ſeiner »Abhandlung von Luft und Feuer« zuſammengeſtellt, welche 1777 zuerſt gedruckt wurde, waren aber, wie Bergman in ſeinem Vorbericht erinnert, ſchon zwei Jahre früher vollendet, wornach alſo die hier zu erwähnenden Entdeckungen von 1774 und 1775 datiren. In dieſer Abhandlung ſtellt Scheele gleich nach der Einleitung den Satz auf: »Die Luft muß aus elaſtiſchen Flüſſigkeiten von zweierlei Art zuſammengeſetzt ſein.« Er beweist dies zunächſt durch eine Reihe von Verſuchen, wo durch gewiſſe (abſorbirende) Mittel ſtets nur ein Theil der atmoſphäriſchen Luft hinweggenommen wurde. In Gefäße von beſtimmtem Rauminhalt brachte er Schwefelleberſolution, eine Auflöſung von Kali, welche mit den Dämpfen von brennendem Schwefel geſättigt war, trocknende Oele, den feuchten Niederſchlag aus Eiſenvitriollöſung mit Kali, Eiſenfeile mit Waſſer und ähnliche Subſtanzen, und ſperrte die Gefäße ab; nach einiger Zeit öffnete er ſie unter Waſſer, und es fand ſich ſtets, daß jetzt weniger Luft in den Gefäßen enthalten war,

Entdeckung des Sauerſtoffs und des Stickſtoffs.

Scheele's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

als zuerst; es fehlten 20 bis 30 Procent der ursprünglich angewandten Luft. Dabei bildete sich, wenn Schwefelleber als luftverminderndes Mittel angewandt wurde, Schwefelsäure Scheele erklärte sich den Vorgang folgendermaßen: Die Luft habe das Phlogiston, den einen Bestandtheil des Schwefels, an sich gezogen, wodurch der andere Bestandtheil, die Schwefelsäure, frei geworden sei; er glaubte zuerst, das Phlogiston habe die Eigenschaft, wenn es sich mit Luft verbinde, die Elasticität derselben zu vermindern, d. h. zu bewirken, daß sie einen kleinern Raum einnimmt, als vorher. Er sah aber auch ein, daß in diesem Falle die bei den Versuchen rückständig bleibende Luft specifisch schwerer sein müsse, als die atmosphärische, weil die erstere in diesem Falle nur die letztere auf einen kleinern Raum zusammendrückt und zudem noch mit Phlogiston beladen wäre. Allein zu seinem Erstaunen fand er diese rückständige Luft specifisch leichter, als die gemeine. Aus den vorhergehenden Versuchen glaubte also Scheele nur schließen zu können, daß die Luft aus zwei von einander verschiedenen Flüssigkeiten bestehe, von denen die eine (welche er verdorbene Luft nannte, weil sie das Athmen und Verbrennen nicht unterhalten kann) gar keine Neigung habe, das Phlogiston an sich zu ziehen, die andere hingegen »zu solcher Attraction eigentlich aufgelegt sei und welche letztere zwischen dem dritten und vierten Theile von der ganzen Luftmasse ausmache«, wo aber diese letztere Luftart, nachdem sie sich mit dem Phlogiston verbunden habe, hinkomme, sei durch besondere Versuche zu bestimmen. Er stellte diese in folgender Weise an. Er ließ Phosphor oder Wasserstoffgas in einem abgesperrten Kolben brennen; es hatte beträchtliche Verminderung des Luftvolums Statt; wenn er ein Wachslicht oder Kohlen statt des Phosphors anwandte, so glaubte er keine Verminderung der Luft wahrzunehmen, aber er fand, daß sich dafür fixe Luft bildet, und zwar dem Raume nach so viel, als die Raumsverminderung der Luft bei den anderen Versuchen (mit Phosphor und Wasserstoffgas) betrug. Wohin aber in den letzteren Fällen die verschwindende Luft geht, konnte sich Scheele durch das Experiment nicht deutlich machen, und sein Drang nach einer Erklärung leitete ihn zu der verfehlten Hypothese, der bei der Verbrennung des Phosphors oder des Wasserstoffs verschwindende Theil der Luft vereinige sich mit dem Phlogiston zu Wärme, welche durch das Glas hindurch entweiche.

Diese falsche Theorie, daß die Wärme aus Phlogiston und einem Bestandtheile der atmosphärischen Luft zusammengesetzt sei, führte ihn indeß

Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und Stickstoff.

ganz folgerecht zu der Darstellung des letztern Bestandtheils. Scheele hatte die verschiedenen Veränderungen der Salpetersäure genau studirt, er glaubte, die rauchende Salpetersäure sei reine Säure mit wenig Phlogiston; er stellte diese dar, indem er Salpeter mit Vitriolöl destillirte; bei Anwendung starker Hitze entstand ein Schäumen in der Retorte und ein Gas entwickelte sich bei der Bildung der rauchenden Salpetersäure, in welchem die Verbrennung mit größerer Flamme und blendenderem Lichte statthatte, und welches mit drei Theilen solcher Luft, wie sie aus gemeiner Luft nach dem Verbrennen des Phosphors übrig bleibt, gemischt, eine der gemeinen ganz gleiche Luft gab. Hier hatte Scheele den einen Bestandtheil der Luft dargestellt, den er wegen seiner Wirkung auf brennende Körper Feuerluft nannte; er glaubte ihn bei dieser Operation durch Zersetzung der Wärme erhalten zu haben, deren einer Bestandtheil, das Phlogiston, mit der Salpetersäure rauchende Säure gebildet habe, während der andere Bestandtheil, Feuerluft, dabei frei geworden sei.

Scheele suchte nun noch nach anderen Körpern, welche so starke Affinität zum Phlogiston haben, daß sie die Wärme zersetzen können. Für einen solchen hielt er den Braunstein, von dem er 1774 bereits gezeigt hatte, daß er selbst die Salzsäure dephlogistisiren könne. Er erinnerte sich jetzt auch der damals beobachteten Erscheinung, daß bei der Erhitzung des Braunsteins mit Schwefelsäure in einem offenen Tiegel Kohlenstaub, welcher zufällig hinzukam, mit blendendem Glanze verbrannte. Er destillirte also jetzt Braunstein mit Schwefelsäure und sammelte das sich entwickelnde Gas; es war Feuerluft. Braunstein mit Phosphorsäure ergab dasselbe Gas; er glaubte es auch durch die Erhitzung von salpetersaurer Magnesia und salpetersaurem Queckſilber ebenso rein zu erhalten, aber am besten und wohlfeilsten durch die Erhitzung des Salpeters. Stets bilde es sich hier durch Zersetzung der Wärme; bei der Darstellung aus Salpeter gehe das Phlogiston der Wärme an den Salpeter, und es entstehe ein Salz aus phlogistisirter Salpetersäure und Kali; die Feuerluft der Wärme werde frei. Ebenso reducire die Wärme den Silber-, Gold- und Queckſilberkalk; ihr Phlogiston mache diese Kalke zu Metallen, ihre Feuerluft werde frei.

Von dieser Feuerluft wies nun Scheele nach, daß sie in der Atmosphäre enthalten ist und den Theil derselben bildet, welcher bei der Verbrennung, bei dem Athmen, bei der Einwirkung von Schwefelleber u. s. w.

verschwindet. Reine Feuerluft verschwand gänzlich, wenn Phosphor in ihr entzündet wurde; aus Mischungen von Feuerluft und verdorbener Luft verschwand durch das Brennen des Phosphors gerade so viel dem Raume nach, als die zugesetzte Feuerluft betragen hatte. Scheele's Arbeiten über den Sauerstoff und den Stickstoff.

Scheele schloß richtig, da die verdorbene Luft, der eine Bestandtheil der Atmosphäre, specifisch leichter sei, als diese, müsse die Feuerluft, der andere Bestandtheil, specifisch schwerer sein, und bestätigte diese Folgerung durch directe Wägung.

Er zeigte weiter, daß nur die Feuerluft aus der Atmosphäre bei dem Athmen verbraucht wird, und daß sich dabei fixe Luft bildet.

Nach Scheele's Ansichten, wie er sie 1777 aussprach, stammt also das künstlich darzustellende Sauerstoffgas meist aus der Wärme, die man auf solche Körper wirken läßt, welche Verwandtschaft zum Phlogiston haben. Daß der Sauerstoff Bestandtheil der Metallkalke sei, spricht er nicht bestimmt aus; man könnte im Gegentheil aus vielen seiner Aeußerungen eher schließen, er glaube es nicht; allein er fand, daß sich aus den Kalken edler Metalle Feuerluft entwickeln läßt, und außerdem äußert er sich auch, er betrachte die Metallkalke als den Säuren ganz analog; in Hinsicht auf die letzteren aber spricht er aus, daß sie alle aus der Feuerluft ihren Ursprung nehmen (vergl. Seite 17), und hiernach scheint es, als ob er auch in den Metallkalken einen Gehalt an Sauerstoff vermuthet habe. — Auf seine theoretischen Ansichten über das Sauerstoffgas werde ich weiter unten, bei der Zusammenstellung der verschiedenen Meinungen über diesen Gegenstand, zurückkommen. Beendigen wir zuvor die Berichterstattung über die Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre und über die Entdeckung des Sauerstoffs durch die Angabe von Lavoisier's Arbeiten, welche hierher gehören.

In Bezug auf die ersten Untersuchungen Lavoisier's, welche das Verhalten der Luft bei der Verbrennung und Verkalkung zum Gegenstande haben, wurde bereits früher (Seite 145) hervorgehoben, daß Lavoisier bis zu 1774 die Luft nicht als eine Zusammensetzung verschiedener Bestandtheile ansah. In seiner ersten Note von 1772 über die Gewichtszunahme des Phosphors bei der Verbrennung schrieb er diese geradezu einer Absorption von Luft, nicht eines einzelnen Bestandtheils der Luft, zu. — In seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) leitet er seine Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Versuche über die Luftabsorption bei der Verkalkung damit ein, daß er sagt, wie er auf die Vermuthung gekommen sei, die Luft des Dunstkreises oder eine in der Luft befindliche elastische Flüssigkeit könne sich mit den Metallen vereinigen; und er schließt die Mittheilung dieser Versuche mit der Bemerkung, die in der Luft verbreitete, bindbare elastische Flüssigkeit möge vielleicht zu verschiedenen Zeiten und an verschiedenen Orten in veränderlicher Menge vorhanden sein. Allein nirgends findet sich damals noch eine genauere Ansicht über diesen etwaigen Bestandtheil der Luft bei ihm ausgesprochen. In derselben Schrift theilte er Versuche über die Verbrennung des Phosphors in abgeschlossener Luft mit; der Raum derselben würde dadurch höchstens um ein Fünftheil vermindert. Lavoisier untersuchte, was die Ursache davon sein möge, daß die Luft nicht ganz absorbirt wird; er glaubte zuerst, der Phosphor brenne nur so lange, als noch Wasser in der Luft aufgelöst sei; Versuche, wo er die Luft während des Verbrennens feucht erhielt, zeigten ihm das Irrige seiner Meinung. Er kam indeß auch wieder nur zu dem Schluß, die atmosphärische Luft oder eine in ihr befindliche elastische Flüssigkeit trete dem Phosphor bei dem Verbrennen zu, ohne über diese letztere zu einer bestimmten Ansicht zu gelangen.

Am 1. August 1774 entdeckte Priestley das Sauerstoffgas; er kam bald darauf nach Paris und machte Lavoisier mit dieser Entdeckung bekannt. Im November desselben Jahres las Lavoisier vor der Pariser Akademie eine Abhandlung sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés, und hier äußerte er sich zuerst bestimmter über die Zusammensetzung der Luft aus zwei verschiedenen Gasen. Er sagt hier, die Luft, welche sich mit dem Zinn bei der Calcination verbinde, könne hinsichtlich ihres specifischen Gewichts von der gemeinen Luft nicht sehr verschieden sein, da bei der Verkalkung des Zinns in verschlossenen Retorten (vergleiche Seite 305 im I. Theil) die nach dem Oeffnen derselben eindringende gemeine Luft gerade so viel wiege, als das Zinn durch die Verkalkung an Gewicht zugenommen habe. Doch habe er Gründe, zu glauben, der Theil der Luft, welcher bei der Verkalkung an das Zinn trete, sei etwas specifisch schwerer, als die gemeine Luft, die bei der Verkalkung zurückbleibende Luft etwas specifisch leichter. Er sei auf die Muthmaßung gekommen, die gemeine Luft sei zusammengesetzt, und Versuche über die Verkalkung und Reduction des Queckſilbers haben ihn sehr in dieser Meinung bestärkt. Er glaube verkündigen zu können, daß nicht die ganze atmosphärische Luft zum

Athmen tauglich sei, sondern nur der Bestandtheil derselben, welcher bei der Verkalkung der Metalle an diese trete; der andere Bestandtheil sei eine Mofette, welche weder das Athmen noch das Verbrennen unterhalten könne.

Lavoisier's Arbeiten über die Constitution der Atmosphäre.

Hier ist mit keinem Worte auf die Mittheilung Bezug genommen, welche ihm Priestley über die Entwicklung eines Gases bei der Reduction des Queckſilberkalkes durch bloße Hitze gemacht hatte. Dies wird noch auffallender, wenn man die Abhandlung durchgeht, welche Lavoisier um Ostern 1775 vor der Akademie sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination las. Hier ist förmlich ein Weg angegeben, auf welchem Lavoisier zu den Resultaten gelangt, die ihm Priestley mitgetheilt hatte; er reducirt Queckſilberkalk mit Kohle, und erhält fixe Luft, wie bei der Reduction anderer Metalle; er reducirt Queckſilberkalk durch bloße Hitze und findet mit Erstauuen, daß die sich entwickelnde Luft (die schon von Priestley als eigenthümlich erkannte Luft) nicht fixe Luft ist, daß sie das Athmen und das Verbrennen ausgezeichnet unterhält; und er schließt, daß sie der Bestandtheil der Atmosphäre sei, welcher das Athmen und Verbrennen unterhält und bei der Calcination der Metalle sich mit ihnen vereinigt.

Einige Jahre hindurch bezeichnete Lavoisier das Sauerstoffgas gewöhnlich als die Luft, welche Priestley dephlogistisirte genannt habe, ohne diesen als Entdecker zu nennen. In den Memoiren der Pariser Akademie für 1782 findet sich aber eine Abhandlung über die Anwendung des Sauerstoffgases zur Vermehrung der Hitze, und hierin sagt Lavoisier: »Man wird sich erinnern, daß ich in der Ostersitzung 1775 dem Publikum die Entdeckung einer neuen Luftart ankündigte, die ich einige Monate vorher mit Herrn Trudaine gemacht hatte, eine Luftart, welche damals noch ganz unbekannt war und die wir durch Reduction des Mercurius praecipitatus per se erhalten hatten. Herr Priestley, der diese Luftart beinahe zu gleicher Zeit mit mir entdeckte, und ich glaube selbst noch wohl vor mir, nennt sie dephlogistisirte Luft« *).

---

*) Priestley äußert sich über Lavoisier's Ansprüche in seiner letzten Schrift: The doctrine of Phlogiston established etc. (1800), bei Gelegenheit einer andern Reclamation: Now that I am on the subject of the right of discoveries, I will, as the Spaniards say, leave no ink of this kind in my inkhorn, hoping it will be the last time that I shall have any occasion to trouble the public about it. Mr. Lavoisier says (Elements

Lavoiſier's Arbeiten über die Conſtitution der Atmoſphäre.

Von 1775 an betrachtete Lavoiſier die atmoſphäriſche Luft als aus Sauerſtoffgas und Stickgas zuſammengeſetzt, und dieſe Anſicht über die Atmoſphäre kann ſeit dieſer Zeit als von den bedeutendſten Repräſentanten aller Parteien in der Chemie anerkannt betrachtet werden, ſo verſchieden auch damals noch die Meinungen über den eigentlichen Unterſchied zwiſchen Sauerſtoffgas und Stickgas waren. Wir können ſomit die Berichterſtattung über die Erkenntniß der qualitativen Zuſammenſetzung der gemeinen Luft hier ſchließen (was die Kohlenſäure in ihr angeht, werde ich bei der Geſchichte dieſes Körpers über den Nachweis deſſelben in der Luft das Genauere mittheilen). Wir wollen jetzt noch Einiges über die Darſtellung, Benennung und Anwendung der Beſtandtheile der Luft, über ihr quantitatives Vorkommen in der Atmoſphäre und über die theoretiſchen Anſichten in Betreff derſelben durchgehen.

Bereitung des Sauerſtoffs.

Den Sauerſtoff, deſſen Daſein in der Atmoſphäre durch Mayow gemuthmaßt, durch Prieſtley, Scheele und Lavoiſier bewieſen wurde, und deſſen iſolirte Darſtellung die beiden Erſteren entdeckten, nachdem ihn ſchon Hales 1727 aus Mennige (vergl. Seite 140), Prieſtley 1771 aus Salpeter (vergl. Seite 199), und Bayen 1774 aus Queckſilberoxyd (vergl. Seite 145 f.) entwickelt hatten, ohne ſeine Eigenthümlichkeit zu erkennen — den Sauerſtoff bereitete Prieſtley 1774 aus Queckſilberoxyd und aus Mennige, ſpäter (wie er 1775) aus Salpeter und (wie er

---

of chemistry, English translation, p. 36): »This species of air (meaning dephlogisticated) was discovered almost at the same time by Mr. Priestley, Mr. Scheele and myself.« The case was this: Having made the discovery some time before I was in Paris in 1774, I mentioned it at the table of Mr. Lavoisier, when most of the philosophical people in the city were present; saying that it was a kind of air in which a candle burned much better than in common air, but I had not then given it any name. At this all the company, et Mr. et Madame Lavoisier as much as any, expressed great surprise; I told them I had gotten it from praecipitate per se and also from red lead. Speaking French very imperfectly and being little acquainted with the terms of chemistry, I said plomb rouge, which was not unterstood till M. Macquer said: »I must mean minium.« — Mr. Scheele's discovery was certainly independent of mine, though I believe not made quite so early.

1779 veröffentlichte) aus Braunstein. Scheele gab (1777) als Mittel, ihn zu erhalten, die Oxyde edler Metalle, Salpeter und Braunstein an; der letztere gebe sie beim Erhitzen für sich und auch mit Schwefelsäure. Lavoisier bereitete sie gleichfalls aus diesen Substanzen; aus chlorsaurem Kali erhielt es zuerst Berthollet 1785.

Anwendung zur Wärmeerzeugung.

Daß das Sauerstoffgas das Verbrennen ausgezeichnet unterhält, ließ es zuerst von Priestley als eine eigenthümliche Luftart erkannt werden; Priestley schlug auch bereits (1775) vor, es zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen anzuwenden; Lavoisier beschrieb in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782 einen Apparat zu diesem Zweck, und in denen für 1783 eine große Menge damit angestellter Versuche.

Ansichten über das Athmen.

Daß nur der Sauerstoff in der Atmosphäre zur Unterhaltung des Verbrennens beiträgt, bewies besonders Lavoisier (vergl. die Geschichte der Verbrennungstheorien in diesem Theile). Daß der Sauerstoff das Athmen vollkommener unterhält, als die gemeine Luft, fand Priestley 1775, welcher schon vorher das von Black gefundene Resultat, daß sich bei dem Athmen fixe Luft bildet, bestätigt hatte. Priestley erklärte die Erscheinung, daß die Luft durch das Athmen unfähig gemacht wird, diesen Proceß weiter zu unterhalten, durch die Annahme, es verbinde sich hierbei, wie bei der Verbrennung, Phlogiston mit dem Sauerstoff in der Luft, welcher letztere nur eine gewisse Menge von Phlogiston aufzunehmen im Stande sei; er behauptete (1776), daß der Sauerstoff dem Blute durch seine Action in der Lunge auf dasselbe die röthere Farbe ertheile. Die Bildung der fixen Luft bei dem Athmen bewies auch Scheele 1777. Von demselben Jahre datirt Lavoisier's Abhandlung sur la respiration des animaux et sur les changements qui arrivent à l'air en passant par leur poumon. Lavoisier zeigte hier, daß der Sauerstoff der atmosphärischen Luft bei dem Athmen in ein nahe gleiches Volum fixer Luft verwandelt werde; er glaubte, in zweierlei Weise lasse sich dies erklären, entweder nehme der Sauerstoff in der Lunge Kohlenstoff aus dem Blute auf und verwandle sich in fixe Luft (diese Umwandlung gehe in der Lunge vor sich), oder der Sauerstoff werde in der Lunge von dem Blute absorbirt, während zugleich ein entsprechendes Volum Kohlensäure aus dem Blute sich entwickle (die Bildung der Kohlensäure finde nicht ausschließlich in der Lunge Statt). Lavoisier hielt das Letztere für wahrscheinlicher, daß nämlich der Sauerstoff nicht

Lavoisier's Ansichten über das Athmen.

sogleich aus der Lunge als Kohlensäure wieder austrete, sondern von dem Blute aufgenommen werde und seinem Kreislauf folge, und zwar, weil das Blut nach seinem Durchgange durch die Lunge eine hochrothe Farbe habe, welche eine Aufnahme von Sauerstoff nachweise; das Blut werde durch die Vereinigung mit Sauerstoff röther, sowie auch Eisen, Quecksilber und Blei mit Sauerstoff rothe Verbindungen geben. — In einer Abhandlung über die Wärme, welche Lavoisier und La Place 1783 publicirten, sprachen sie ihre Ansicht aus, daß die thierische Wärme, wenigstens größtentheils, von der Wärmeentwicklung herrühre, welche durch die Umwandlung des Sauerstoffs in fixe Luft bei dem Athmen erzeugt werde. Lavoisier vereinigte sich sodann mit Seguin zu Versuchen über die Respiration und Perspiration; in einer vor der Pariser Akadèmie 1790 gelesenen Abhandlung betrachtete er die Wärmeerzeugung in dem Thierkörper als nur durch eine langsame Verbrennung hervorgebracht; er entwickelte hier bereits, wie in dem Körper des Menschen in kalten Gegenden mehr Wärme erzeugt werden müsse, als in warmen, damit die Temperatur desselben immer gleich bleibe, und wie dieses dadurch bewerkstelligt werde, daß die kältere Luft dichter sei, und also mehr Sauerstoff in derselben Zeit in die Lungen aufgenommen werde. — Die Arbeiten Lavoisier's und Seguin's eröffnen die Ansichten und Discussionen über die Respiration, welche als neuere und noch gegenwärtig die Naturforscher beschäftigende außer unserem Kreise der Berichterstattung liegen.

Entwicklung des Sauerstoffs durch Pflanzen.

Priestley fand 1771, daß fixe Luft durch in ihr befindliche grüne Pflanzen die Fähigkeit erhält, die Verbrennung und das Athmen zu unterhalten, daß diese Veränderung jedoch nur bei dem Tageslichte vor sich geht. Die Entwicklung von Sauerstoffgas aus grünenden Pflanzen untersuchten zunächst hauptsächlich Ingenhouß (1779) und Senebier (1782).

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

In welchen Mengenverhältnissen die beiden Bestandtheile der Luft in ihr enthalten sind, wurde sogleich nach der Erkenntniß der qualitativen Zusammensetzung der Atmosphäre mit Eifer untersucht. Schon vor der Entdeckung des Sauerstoffgases, 1772, fand Priestley, daß das Salpetergas sich um so stärker mit Luft verdichtet, je weniger die letztere bereits durch Athmen und Verbrennen verdorben ist, und er schlug das erstere Gas bereits damals vor, um die Güte der atmosphärischen Luft zu prüfen. Er versicherte, mittelst

Ueber den Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre.

deſſelben einen Unterſchied in der Reinheit der Luft in ſeinem Laboratorium, wo mehrere Menſchen geathmet hatten, und der Luft außerhalb deſſelben nachgewieſen zu haben. Nach der Entdeckung des Sauerſtoffgaſes beſtimmten die Menge deſſelben in der Atmoſphäre zuerſt hauptſächlich Fontana*) (Descrizioni ed usi di alcuni stromenti per misurare la salubrita dell' aria, 1774) und Landriani (Ricerche fisiche intorno alla salubrita dell' aria, 1775). Beide bedienten ſich des Salpetergaſes als Prüfungsmittels; Inſtrumente zu dieſem Zwecke erhielten von Landriani die Bezeichnung Eudiometer, das mit Salpetergas wurde als das Fontana'ſche unterſchieden. Nach den Reſultaten, welche man zu jener Zeit erhielt, ſetzte man die in der Luft enthaltene Sauerſtoffmenge zu 25 bis 18 Volumprocenten feſt. Landriani verſicherte, das Eudiometer gebe ihm immer den Sauerſtoffgehalt ſo an, wie es die tägliche Erfahrung erwarten laſſe, bei geſundem Wetter ſei mehr, bei ungeſundem weniger Sauerſtoffgas in ihr enthalten; und an verſchiedenen Orten fand man die Güte der Luft ſo verſchieden, daß Magelhaens 1777 äußerte, es ſei jetzt ein weſentliches Erforderniß, die Luft an einem Orte auf ihren Sauerſtoffgehalt zu prüfen, ehe man eine Niederlaſſung oder auch nur die Erbauung eines Landhauſes ausführe.

Scheele wandte andere Mittel an, den Sauerſtoffgehalt der Atmoſphäre zu beſtimmen. Er entfernte ihn (Abhandlung über Luft und Feuer, 1777) mittelſt einer Auflöſung von Schwefelleber, mittelſt langſam oder ſchnell verbrennenden Phosphors, mittelſt Eiſenoxyduls, welches aus Eiſenvitriol friſch gefällt und in Waſſer ſuspendirt war; er fand ſo die Luftverminderung (den Sauerſtoffgehalt) zu 25 bis 33 Volumprocenten. — Während des Jahres 1778 ſtellte er fortwährend Verſuche über den Sauerſtoffgehalt der Luft an, und wandte jetzt als eudiometriſches Mittel eine

*) Felix Fontana, geboren 1730 zu Pomarolo bei Roveredo in Tyrol, ſtudirte auf den Schulen zu Roveredo und Verona, und dann auf den Univerſitäten zu Padua und Bologna. Er wurde Profeſſor der Phyſik an der Univerſität zu Piſa, und ſpäter als Profeſſor der Mathematik und Director des Naturalienkabinets nach Florenz berufen. Er ſtarb 1805. Von ihm erſchienen noch: Opuscoli scientifici (1783); Recherches physiques sur la nature de l'air nitreux et de l'air dephlogistiqué (1776); Traité sur le venin de la vipère, sur les poisons américains, sur le laurier cerise et sur quelques autres poisons végétaux (1781); und einzelne Abhandlungen in den Memorie di matematica e fisica della (zu Verona gegründeten) Societa italiana, den Abhandlungen der Turiner Akademie, den Philosophical transactions, den Annales de Chimie, dem Journal de Physique u. a.

Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Mischung aus Eisenfeile, Schwefel und Luft an; als Resultat glaubte er erhalten zu haben, daß die Luft $^{9}/_{33}$ oder etwa 27 Volumprocente Sauerstoff enthalte.

Lavoisier äußert in seiner Abhandlung über den Sauerstoffgehalt der Salpetersäure (1776), daß die Luft $^{1}/_{4}$ ihres Volums (25 Procente) Sauerstoff enthalte. In seinen Versuchen über die Bildung der Phosphorsäure (1777) ergab sich ihm zwar bei der Verbrennung des Phosphors in gemeiner Luft immer nur eine Verminderung um $^{1}/_{5}$ ihres Volums, allein er beharrte doch bei seiner frühern Annahme. In seiner Abhandlung über das Athmen (gleichfalls 1777) giebt er den Sauerstoffgehalt zu $^{1}/_{5}$, in der über die Verbrennung von Kerzen in der Luft (in demselben Jahre) wieder zu $^{1}/_{4}$ an. In Versuchen, welche er mittelst des Salpetergaseudiometers anstellte, erhielt er übereinstimmend 25 Volumprocente Sauerstoffgas aus der Luft. In einer Abhandlung, welche die Mémoires de l'Academie royale de médecine pour les années 1782 et 1783 (1787 publicirt) enthalten, und die über die Veränderungen der Luft unter dem Einflusse vieler Menschen handelt, giebt Lavoisier das normale Verhältniß zu 27 bis 28 Volume Sauerstoff auf 73 bis 72 Volume Stickgas an. In der obern Luft aus einem Krankenzimmer in einem großen Hospital fand er $18^{1}/_{2}$ Volumprocente, in der aus einem Theater bei gefülltem Hause 21 Volumprocente Sauerstoffgas.

So blieb noch immer eine große Unsicherheit hinsichtlich des normalen Sauerstoffgehalts der Luft, und sehr verschieden ausfallende Angaben konnten nicht als falsche zurückgewiesen werden. So erklärte man sich die gesundere Lage der Seestädte nach Versuchen von Ingenhouß, welche für die Seeluft einen beträchtlich höhern Gehalt an Sauerstoff ergaben, als für die des Binnenlandes, und das Ungesunde der Krankenzimmer nach Versuchen von Sigaud de la Fond, welcher stets in dieser weniger Sauerstoff, als in der gemeinen Luft fand; so wunderte man sich sehr, daß das gelbe Fieber auf Martinique zu einer Zeit herrschen konnte, wo doch nach eines Engländers Davidson Versuchen die Luft dort 67 Volumprocente Lebensluft enthielt. Solche Resultate ergab das damals vorzugsweise angewandte Salpetergaseudiometer; die Fehlerquellen desselben untersuchte gründlich zuerst Cavendish (1783), und stellte fest, daß die bisher gefundenen Differenzen in der Zusammensetzung der Luft nur in Versuchsfehlern ihren Grund hatten, und daß das Verhältniß der Bestand-

theile der Atmosphäre constant ist. Er schloß aus seinen Beobachtungen, die Luft enthalte 20,84 Volumprocente Sauerstoffgas. Daß das Zusammensetzungsverhältniß der Luft constant sei, wurde bald bestätigt, wenn auch einzelne Chemiker den Sauerstoffgehalt etwas abweichend von Cavendish's Resultate fanden. Ueber den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre.

Durch Cavendish's Versuche war man auf die Unsicherheit des Salpetergaseudiometers aufmerksam geworden, und obgleich dieser Gelehrte selbst sich noch desselben bediente, fanden doch jetzt Vorschläge zur Benutzung anderer Hülfsmittel mehr Aufmerksamkeit. Die schon von Scheele angewandten Substanzen zur Sauerstoffabsorption wurden versucht; so schlugen Guyton de Morveau (1788) Schwefelleberlösung, Achard (1784), Seguin (1791), Reboul (1792) u. A. rasch verbrennenden, Berthollet (1795) und Gren (1798) langsam verbrennenden Phosphor als eudiometrische Mittel vor; Volta*) benutzte schon 1778 das Wasserstoffgas als solches. Wir übergehen hier die anderen zahlreichen Vorschläge, welche damals noch gemacht wurden, und namentlich die im jetzigen Jahrhundert veröffentlichten; unter den ersteren sind manche, welche erst viel später wieder als neue vorgebracht wurden; so gab schon 1784 ein Spanier Luzuriaga an, sie durch Schütteln mit Bleikörnern vollständig zu zerlegen.

---

*) Alexander Volta, geboren zu Como 1745, wandte sich früh den Naturwissenschaften und namentlich der Untersuchung der Elektricität zu. Seine Entdeckungen des Elektrophors (1775), des Condensators (1782), der nach ihm benannten Säule (1800) u. A. machen seinen Namen unsterblich. — Seit 1774 war Volta Professor der Physik zu Pavia; 1801 von Napoleon nach Paris berufen, wurde er von diesem zum Grafen ernannt und in jeder Weise ausgezeichnet. Nach dreißigjährigem Wirken an der Universität zu Pavia gab er seine Lehrstelle auf; zum Senator des damals bestehenden Königreichs Italien ernannt, beschäftigte er sich jetzt weniger mit naturhistorischen Untersuchungen. 1815 wurde ihm das Amt eines Directors der philosophischen Studien zu Pavia übertragen. Seine letzten Jahre verlebte er zu Como, wo er 1826 starb. Seine Schriften, soweit sie für die Chemie specielles Interesse haben, sind: Proposizioni ed esperienze di äerologia (1776), und Lettera sull' aria inflammabile nativa delle paludi (zuerst 1776 erschienen); chemische Abhandlungen von ihm finden sich noch in Brugnatelli's Annali di Chimica. Eine Collezione delle opere del conte Alessandro Volta erschien 1816 in fünf Bänden, durch Vincenzo Antinori besorgt.

Benennungen des Sauerstoffs.

Was die Benennungen des Sauerstoffgases betrifft, so bezeichnete es Priestley (1775) als dephlogistisirte Luft, welchen Namen die meisten Anhänger der Phlogistontheorie, namentlich Macquer, beibehielten. Scheele nannte es in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) Feuerluft Condorcet, welcher die geschichtliche Einleitung zu den Memoiren der Pariser Akademie damals schrieb, führte 1775 den Namen air vital, Lebensluft, dafür ein Andere bezeichneten das Sauerstoffgas als principium sorbile, das absorbirbare Princip der Luft, im Gegensatz zu dem Stickstoff; so namentlich der Britte Lubbock (1784). Lavoisier bezeichnete es anfangs als die Luft, welche Priestley dephlogistisirte nenne, oder durch Umschreibungen, so 1775 als le principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination; 1777 brauchte er dafür den Namen air eminemment respirable. In einer Abhandlung über die Säuren, 1778, sagte er, er wolle den gemeinsamen Bestandtheil derselben, die sogenannte dephlogistisirte Luft, principe acidifiant, oder, wenn man einen griechischen Ausdruck vorziehen sollte, principe oxygine nennen; doch brauchte er 1780 wieder die Bezeichnung air vital dafür. In einer Abhandlung über die Kohlensäure, welche sich in den Memoiren der Pariser Akademie für 1781 findet, kündigte er wiederum an, er werde die Substanz, welche mit den Metallen Kalke und mit mehreren brennbaren Körpern Säuren bilde, künftig Oxygène nennen, und seit dieser Zeit ist dieser Ausdruck in dem antiphlogistischen Systeme in Gebrauch.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Die theoretischen Ansichten über den Sauerstoff waren in der ersten Zeit nach seiner Entdeckung sehr verworren. Priestley glaubte, das Sauerstoffgas enthalte weniger Phlogiston, als die atmosphärische Luft; bei dem Verbrennen und Athmen nehme es Phlogiston auf und werde dadurch bald zu Stickgas, bald zu Kohlensäure, welche beiden letzteren Substanzen viele der damaligen Chemiker für Verbindungen aus Sauerstoff und Phlogiston hielten. Allein er hatte noch eigene Gedanken über die eigentliche Zusammensetzung des Sauerstoffgases; zuerst meinte er, es sei ein Product der Vereinigung von einem erdartigen Körper mit Salpetersäure und wenig Phlogiston; dann, es bestehe aus Salpetersäure, die durch Wärmestoff oder sonst etwas umgeändert sei; nachher, es enthalte wenig Phlogiston, eine, vielleicht eisenartige, Erde und ein Element, welches sowohl in der Salpeter- als in der Schwefelsäure enthalten sei; und zuletzt ver-

warf er alle diese Meinungen. — Scheele betrachtete das Sauerstoffgas zuerst (1777) als einen Bestandtheil der Wärme (vergl. Seite 201 f.), zugleich aber auch als zusammengesetzt aus einem sauren Princip und Phlogiston; bei der Verbrennung vereinige sich alles hinzutretende Sauerstoffgas mit dem aus dem brennenden Körper entweichenden Phlogiston zu Wärme. Später (1785), nachdem Lavoisier's Fundamentalversuche einer neuen Theorie der Verbrennung ihm bekannt geworden waren, modificirte Scheele seine Ansicht dahin, daß er jetzt in dem Sauerstoffgas auch Wasser als constituirenden Bestandtheil annahm; dieses trete bei dem Verbrennen und dem Verkalken an die verbrennlichen Körper (vergleiche Seite 261 f. im I. Theile). — Bergman meinte zuerst, der Sauerstoff bestehe aus fixer Luft und einem unbekannten Element, welches große Neigung zur Verbindung mit Phlogiston habe; bei der Verbrennung trete das Phlogiston aus dem verbrennlichen Körper an dieses Element, und die fixe Luft (Kohlensäure), deren Auftreten bei so vielen Verbrennungen beobachtet werde, bleibe übrig. Später entwickelte er eine seltsame Ansicht, worin er Scheele's Theorie mit eigenen Ideen vereinigte; Licht, Wärme, Sauerstoffgas, fixe Luft, Stickgas und Salpetergas sollten nur Verbindungen des Phlogistons mit Salpetersäure in verschiedenen Verhältnissen sein; Salpetersäure könne sich mit wenig Phlogiston vereinigen, so daß die Verbindung wegen eines Wassergehalts nur schwache Stabilität habe, und das sei das Salpetergas; bei mehr Phlogiston und innigerer Vereinigung entstehe die fixe Luft; aus dieser entstehe durch Aufnahme von noch mehr Phlogiston das Stickgas; bei Zutreten von noch mehr entstehe das Sauerstoffgas, welches in Verbindung mit noch mehr Phlogiston Wärme und Licht bilde. — Nach Einigen sollte der Sauerstoff Wasser sein, das mit Feuermaterie verbunden sei, nach Anderen Wasser, welches seines Phlogistons beraubt sei. Es lassen sich unmöglich hier alle Ideen zusammenstellen, welche man damals über das Sauerstoffgas hegte, und welche mit Hartnäckigkeit gegen Lavoisier's von Anfang an aufgestellte Ansicht vertheidigt wurden, das Sauerstoffgas sei ein besonderer, für einfach zu haltender Körper, welcher durch Wärme in Gaszustand versetzt sei. (Wie man den Sauerstoff als einen Bestandtheil besonderer Körperklassen erkannte, ist bereits oben bei der Geschichte der Säuren (Seite 17), Alkalien und Erden (Seite 60) und Oxyde (Seite 146 dieses Theiles) angegeben worden.

Theoretische Ansichten über den Sauerstoff.

Nähere Erkenntniß des Stickstoffs.

Eine ähnliche Confusion, wie in den theoretischen Ansichten über den Sauerstoff, herrschte bei den Phlogistikern darüber, als was das Stickgas zu betrachten sei. Wir sahen oben, daß dieser Stoff — welchen schon Mayow (Seite 194) 1669 aus der atmosphärischen Luft durch Absorption der in ihr durch Verbrennung erzeugten Kohlensäure, und Hawskbee (S. 196) 1710 aus der Luft durch die Einwirkung glühender Metalle dargestellt hatten — von Rutherford (Seite 200) 1772 als eine eigenthümliche Luftart erkannt wurde. Priestley und genauer Scheele und Lavoisier untersuchten sie zunächst; sie fanden sie leichter als gemeine Luft und ermittelten ihr Verhalten zu anderen Körpern. Sie bereiteten das Stickgas aus atmosphärischer Luft durch Absorbirenlassen des Sauerstoffs. Fourcroy entdeckte es (1788) in den Schwimmblasen von Fischen und zeigte, daß es ein Bestandtheil aller thierischen Stoffe sei, was namentlich Bertholle t (1791) bestätigte, welcher auch zur Gewinnung desselben das Erhitzen von thierischen Theilen mit Salpetersäure vorschlug.

Benennungen des Stickstoffs.

Die Gasart nun, welche mit Sauerstoff die atmosphärische Luft constituirt, nannte Priestley (1775) phlogistisirte Luft, Scheele (1777) verdorbene Luft. Oft wurde sie auch, wie die Kohlensäure, mit welcher sie die erstickende Eigenschaft theilt, mephitische Luft genannt. Nach der Entdeckung, daß sie in die Zusammensetzung der Salpetersäure eingeht, schlug Chaptal dafür den Namen Nitrogène vor; nachdem man sie in dem Ammoniak als Bestandtheil kennen gelernt hatte, wollte sie Fourcroy Alcaligène genannt wissen. Lavoisier bezeichnete sie anfangs als mofette atmospherique, seit der Einführung der neuern Nomenclatur aber (1787) als Azote.

Diese letzte Benennung (aus dem α privativum und ζωτικός, das Leben erhaltend, gebildet) wählte Lavoisier, um an die erstickende Eigenschaft des fraglichen Gases zu erinnern. Das Wort Azot ist indeß in der Chemie schon viel länger gebraucht, aber in einem andern Sinne. Unter Azot, Azoth oder auch Azoc (denn so verschieden wird das Wort geschrieben) verstanden die Alchemisten die hypothetische Substanz, welche sonst Mercur der Weisen heißt (vergl. Seite 224 f. im II. Theil); seltener den Körper, welchen man aus dem Mercur der Weisen darstellen wollte, den Stein der Weisen selbst. Das Wort Azoth findet sich in den alchemistischen Schriften seit dem 13. Jahrhundert; es ist ungewiß, woher es stammt.

Benennungen des Stickstoffs.

Nach Einigen soll es ein chaldäisches, oder hebräisches, oder arabisches Wort sein, welches ganz dasselbe bedeute, wie Queckſilber, und Libavius führte zur Unterſtützung dieſer Meinung an, daß die Spanier zu ſeiner Zeit das Queckſilber manchmal Azogue, offenbar aus Azoc entſtanden, genannt hätten, welches Wort von den Arabern ihnen zugekommen ſei. Andere leiten es ſo ab, daß der Mercur der Weiſen, als der Erzeuger des Steins der Weiſen und ſomit als Inbegriff alles Heils (vergl. die Geſchichte der Alchemie im II. Theil, Seite 182), durch den Anfangsbuchſtaben faſt aller Alphabete (A) und die letzten Buchſtaben des lateiniſchen, griechiſchen und hebräiſchen Alphabets (Z, O, TH) bezeichnet worden ſei, um ausdrücklich anzudeuten, daß er alles Andere in ſich enthalte. Wieder Andere meinen, das Wort komme aus dem Griechiſchen, und der Mercur der Weiſen ſei nach ſeiner wirklichen Darſtellung das μυστήριον ἄζωτον (secretum denudatum, enthülltes Geheimniß) genannt worden, abgekürzt Azot. — Das Wort wird übrigens in einigen alchemiſtiſchen Schriften ſehr willkürlich gebraucht; ſo bedeutet es bei Paracelſus manchmal ein Hülfsmittel gegen Zauberei, welches ſo kräftig ſei, daß man ſelbſt den Teufel damit verjagen könne, und in einer andern Schrift, welche Paracelſus Azoth betitelt hat, ſoll ihm (nach Ausſage der nächſten Nachfolger des Verfaſſers) der Collectivbegriff der Entſtehung, des Falles und der Wiederauferſtehung des Menſchengeſchlechts untergelegt ſein. Der Gebrauch des Wortes als eines mit »Mercur der Weiſen« gleichbedeutenden war indeß der bei weitem häufigere.

Theoretiſche Anſichten über den Stickſtoff.

Wir wollen ſchon an dieſem Orte die verſchiedenen Anſichten über die Conſtitution des Stickſtoffs einſchalten, obgleich dieſe weſentlich durch die erſt nachher zu beſprechende Entdeckung des Stickſtoffgehalts in der Salpeterſäure (1784) und im Ammoniak (1785) bedingt wurden.

Die früheſte Anſicht über die Natur des Stickgaſes war die, daß es aus atmoſphäriſcher Luft oder aus Sauerſtoffluft beſtehe, welche mit Phlogiſton überladen ſei (die atmoſphäriſche Luft ſelbſt hielt man für theilweiſe phlogiſtiſirtes Sauerſtoffgas). Dieſe Anſicht, welche ſich der ſeither herrſchenden anſchloß, daß die Luft durch Aufnahme von Phlogiſton aus athmenden Thieren. oder brennenden Subſtanzen zur weitern Unterhaltung dieſer Proceſſe unfähig gemacht werde — ſprach Prieſtley 1774 aus, und die meiſten Anhänger der Phlogiſtontheorie folgten ihm. Die Ver-

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

wirrung, welche über Kohlensäure und Stickgas herrschte (beide bezeichnete man, wie schon bemerkt, als mephitische Luft), trug wesentlich dazu bei, daß diese falsche Annahme sich länger erhielt, als es sonst wohl der Fall gewesen wäre. Gren suchte 1786 zu zeigen, daß ein gewisses Volum Luft bei der Aufnahme von Phlogiston (indem man z. B. Phosphor in ihm verbrenne) nothwendig kleiner werden müsse, da ein Gewichtsverminderung durch Aufnahme des negativ schweren Phlogistons (vergl. Seite 150) mit einer Volumsverminderung verbunden sein müsse. Meist nahm man an, es bilde sich Kohlensäure, wenn mehr Phlogiston, Stickgas, wenn weniger davon sich mit reiner Luft vereinige; so meinte z. B. Watt zu jener Zeit, und damit stimmte Volta's Ansicht überein, wonach der Stickstoff aus der Uebersättigung der Kohlensäure mit Phlogiston hervorgehen sollte. Cavendish, welcher 1784 fand, daß sich aus der Vereinigung des Stickgases mit dem Sauerstoff Salpetersäure bildet, war der Meinung, nach der phlogistischen Theorie lasse sich die Erscheinung so erklären, daß man den Stickstoff als phlogistisirte Salpetersäure betrachte; wie die Schwefelsäure durch Aufnahme von Phlogiston in schweflige Säure und Schwefel übergehe, welcher letztere sein Phlogiston an freier Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht abgebe, so bilde die Salpetersäure entsprechend durch Verbindung mit Phlogiston salpetrige Säure und Salpetergas und Stickstoff. Auch Bergman und Scheele waren der Ansicht, der Stickstoff sei Salpetersäure, welche durch Aufnahme von Phlogiston luftförmig gemacht worden sei.

Die Ansichten der Antiphlogistiker in Betreff dieses Gegenstandes waren von Anfang an viel klarer. Zwar äußerte Lavoisier 1774 bei Gelegenheit, daß er die Zusammensetzung der gemeinen Luft aus zwei verschiedenen Gasarten besprach, er vermuthe, daß der Bestandtheil der Luft, welcher das Athmen nicht unterhalten könne, selbst sehr zusammengesetzt sei, allein er behandelte ihn doch in seinen folgenden Arbeiten stets als einen einfachen Körper, und in der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde er den Elementen zugerechnet.

Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas.

Zweifel an der chemischen Einfachheit des Stickstoffs veranlaßten indeß damals bei mehreren Chemikern die Beobachtungen, welche man über eine anscheinende Verwandlung des Wassers in Stickgas gemacht hatte. Priestley hatte 1774 gefunden, daß, wenn man Wasserdämpfe durch eine glühende irdene Röhre leitet, (unreines) Stickgas zum Vorschein kommt. Diese

Angebliche Verwandlung des Wassers in Stickgas.

Versuche wurden vielfach wiederholt; Westrumb folgerte 1785 daraus, das Wasser gehe durch Vereinigung mit Feuermaterie in Stickgas über; ebenso Achard zu derselben Zeit. Auch Trommsdorff 1792, Wiegleb 1796, Wurzer 1798 und Andere glaubten an diese Verwandlung des Wassers in Stickgas, und wollten diese auch beobachtet haben, wenn sie Wasserdämpfe durch glühende Glas- oder Metallröhren streichen ließen, obgleich von Hauch schon 1793 und abermals 1799 zeigte, daß dieser Erfolg nur bei der Anwendung von porösen Röhren, nicht bei der von metallenen oder gläsernen, wenn man auch poröse Thonröhren in diese hineinlegt, stattfindet. Deimann, Paets van Troostwyk und Lauwerenburgh erklärten bereits 1798 die Erscheinung als darauf beruhend, daß Luft in die poröse Röhre von außen eindringe und zwar mehr Stickgas, als die atmosphärische Luft enthalte, weil ihr Sauerstoffgehalt vorher durch die glühenden Kohlen, womit man die poröse Röhre umgebe, vermindert werde. Girtanner suchte hingegen 1800 zu zeigen, die Bildung von Stickgas beruhe darauf, daß die erdige Substanz der Röhre dem Wasser Sauerstoff entziehe; Stickstoff sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, enthalte aber von dem letztern weniger, als Wasser. Dieser Meinung stimmten nur wenige Chemiker bei, von bemerkenswerthen Autoritäten nur der Mathematiker J. T. Mayer, welcher sich schon früher in gleichem Sinne geäußert hatte und 1800 berechnen wollte, daß 100 Stickstoff aus 79 Sauerstoff und 21 Wasserstoff bestehen. Die holländischen Chemiker zeigten hierauf nochmals 1800 die Ursache der anscheinenden Stickstoffbildung und die Unrichtigkeit der Girtanner'schen Ansicht, und ihr Ausspruch wurde durch den Berthollet's und die Zustimmung fast aller Chemiker bestätigt.

So endigte dieser Streit, in welchem noch die Namen vieler Chemiker figurirten, deren Aufzählung hier zu weitläufig sein würde. Der Stickstoff wurde jetzt fast allgemein für eine chemisch einfache Substanz gehalten, bis H. Davy (1808) bei Versuchen über die Einwirkung des Kaliums auf das Ammoniak zu der Vermuthung kam, der Stickstoff enthalte Sauerstoff. Wenn Davy aber auch diese Vermuthung zu einer Zeit mit ziemlicher Zuversicht aussprach, so bekannte er doch auch bald, daß sie starke Zweifel zulasse, und Versuche, welche er 1809 über die Zerlegung des Stickgases anstellte, gaben kein für diese Vermuthung günstiges Resultat. Doch schien diese mehreren Chemikern ziemlich begründet, namentlich da jetzt in

Theoretische Ansichten über den Stickstoff.

den fixen Alkalien ein Sauerstoffgehalt nachgewiesen war, den man nun auch in dem Ammoniak der Analogie wegen voraussetzte, und da dieses sich nur in Stickstoff und Wasserstoff zerlegen läßt, so suchte man den Sauerstoffgehalt in dem erstern dieser Bestandtheile, oder in beiden. Auch die Bildung des Ammoniumamalgams (vergl. daselbst) betrachtete man als unzweifelhaft auf einer Reduction des Ammoniaks beruhend, und als einen Beweis für den Sauerstoffgehalt desselben. Berzelius namentlich, auf diese und hauptsächlich noch auf stöchiometrische Betrachtungen gestützt, stellte 1810 die Hypothese auf, Wasserstoff und Stickstoff seien Oxydationsstufen eines und desselben metallischen Körpers, des Ammoniums; diese Vermuthung vertauschte er bald mit einer andern, wornach der Stickstoff das erste Oxyd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, sein sollte. Ich werde auf diese Ansichten, welche Berzelius selbst um 1820 gegen die jetzt noch herrschende, wonach der Stickstoff ein chemisch einfacher Körper ist, aufgegeben hat, weiter unten bei der Geschichte des Ammoniaks noch einmal zurückkommen.

Wenden wir uns jetzt dazu, wie man den Stickstoff als einen Bestandtheil der Ammoniak- und der Salpetersäureverbindungen erkennen lernte und wie diese Verbindungen selbst bekannt wurden.

Stickstoff; Salpetersäure; Ammoniak.

Die Erkenntniß der Salpetersäure und der verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs überhaupt geht von der des Salpeters aus; das Bekanntwerden des Salpeters müssen wir hier zuerst historisch untersuchen. Erkenntniß der salpetersauren Verbindungen.

Es ist kaum ein Zweifel darüber, daß die alten Griechen und Römer den Salpeter nicht gekannt haben; in den Schriften, wo alle irgend beachteten salzartigen Stoffe beschrieben werden, wird keines Salzes gedacht, welches man mit einiger Wahrscheinlichkeit der Beschreibung nach für Salpeter halten, keiner Eigenschaft eines Salzes, welche man vorzugsweise auf Salpeter beziehen könnte. Man mag den salpetrigen Mauerbeschlag bemerkt haben, aber gewiß hat man nicht ein eigenthümliches Salz in ihm wahrgenommen, denn die Eigenschaft desselben, welche am ersten hätte bemerkt werden müssen, mit glühenden Kohlen zu verpuffen, wäre sicher nicht ohne Erwähnung geblieben. Keinenfalls war das Nitrum der Römer unser Salpeter, sondern kohlensaures fixes Alkali, größtentheils Soda (vgl. die Geschichte dieses Stoffs), und aus dem, was über einige Arten des Nitrum angeführt wird, kann man nicht schließen, daß Salpeter unter dieser Bezeichnung mitbegriffen sei. Das Brennen des Nitrum, für sich und mit leicht entzündlichen Substanzen, wird bei den Alten so oft beschrieben, daß sie gewiß der Feuererscheinung erwähnt hätten, welche stattgefunden haben müßte, wenn in einer Art von Nitrum Salpeter enthalten gewesen wäre. Salpeter. Bekanntwerden desselben.

Später indeß, als man den Salpeter kennen lernte und ihn in der damaligen Gelehrtensprache lateinisch benennen mußte, legte man ihm den Namen Nitrum bei, weil die Alten von verschiedenen Arten des Nitrum so viel berichtet haben, daß man auch den Salpeter als eine Abart desselben ansehen zu können glaubte. Bevor wir die Benennung des Salpeters wei-

Bekanntwerden des Salpeters.

ter betrachten, müssen wir indeß sehen, wie er zuerst den Chemikern bekannt wurde.

Es mag sein, daß die Chinesen dieses Salz schon lange kannten; unter den Völkern, welche auf die europäische Cultur Einfluß hatten, sind die Araber wahrscheinlich die ersten, in deren Schriften von Salpeter auf eine unzweideutige Art die Rede ist. Bei Geber kommt der Salpeter häufiger vor, in den lateinischen Uebersetzungen unter dem Namen sal petrae; daß es das jetzt noch so benannte Salz ist, beweist die dort gelehrte Anwendung zur Verfertigung von Scheidewasser und Königswasser.

Hiernach fiele die erste sicherere Erwähnung des Salpeters ungefähr in das 8. Jahrhundert; in dieselbe Zeit wird, aber mit unsicheren Gründen, ein gewisser Marcus Graecus gesetzt, über welchen nichts Näheres bekannt ist. Von diesem existirt, in lateinischer Sprache, ein Liber ignium ad comburendos hostes *), in welchem der Salpeter mehrmals unter dem Namen sal petrosum als Bestandtheil von Schießpulver und ähnlichen zerstörenden Compositionen vorkommt. Der Salpeter scheint zur Zeit der Abfassung dieser Schrift noch wenig bekannt gewesen zu sein, denn der Verfasser erinnert: Nota, quod sal petrosum est minera terrae, et reperitur in scrophulis contra lapides (in scopulis et lapidibus nach einer andern Handschrift). Haec terra dissolvatur in aqua bulliente, postea depurata et destillata per filtrum permittatur per diem et noctem integram decoqui; et invenies in fundo laminas salis congelatas crystallinas.

Benennungen.

Dies sind die ersten Nachrichten, welche eine Kenntniß des Salpeters mit Sicherheit nachweisen. Was die Benennung betrifft, so finden wir bei

---

*) Schon der Beiname Graecus des Verfassers läßt ein griechisches Original dieser Schrift voraussetzen. In der That wird dieselbe von Engländern, welche sich auf eine Handschrift in der Mead'schen Bibliothek beziehen, unter dem Titel περὶ τῶν πυρῶν citirt, aber auch diese Handschrift scheint nur den Titel griechisch zu enthalten, da einzelne Stellen daraus nur in lateinischer Sprache mitgetheilt worden sind. Diese stimmen mit dem Text anderer lateinischer Handschriften so vollkommen überein, daß die auf verschiedenen Bibliotheken (der angeführten englischen, der königlichen Bibliothek zu Paris und der zu München?) befindlichen sämmtlich als Copien einer und derselben lateinischen Uebersetzung, nicht als verschiedene Uebersetzungen Eines Originals, zu betrachten sind. Bis zu 1804 waren von jener Schrift nur wenige Bruchstücke bekannt; in diesem Jahre publicirte sie Laporte-Dutheil, nach zwei verschiedenen Handschriften zu Paris, zuerst vollständig.

Marcus Graecus schon die sal petrosum; einmal wird auch petra salis genannt, in einem Zusammenhange jedoch, der es unentschieden läßt, ob hier Salpeter gemeint ist. Woher der Ausdruck sal petrosum oder sal petrae kommt, vermag ich nicht anzugeben; ob er eigentlich die Bedeutung Steinsalz oder steiniges Salz hat, vielleicht wegen des Anscheins von Härte, welchen ihm seine Leichtzerbrechlichkeit giebt? ob man, wie es für manche andere Salze geschah, den Namen zuerst von einer Stadt, wo der Salpeter vorkam oder in Handel gebracht wurde (Petra in Arabien und in Sicilien) entlehnte, welcher dann verändert wurde? Unter demselben Namen sal petrae oder petrosum wird der Salpeter bei Roger Baco und Albertus Magnus im 13. Jahrhundert erwähnt, gleichzeitig unter dem Namen sal nitri bei Raymund Lull. Als sal nitrum oder sal nitri unterschied man den Salpeter noch lange Zeit von dem eigentlichen nitrum, weil unter diesem von den arabischen Schriftstellern noch manchmal das nitrum der Alten, kohlensaures fixes Alkali, verstanden wurde. Biringuccio *) erinnert noch in der Mitte des 16. Jahrhunderts ausdrücklich, daß man den Salpeter zum Unterschied von nitrum als sal nitri benannt habe, und Agricola unterscheidet zu derselben Zeit in gleicher Weise nitrum und halinitrum (Salpeter). Erst als mehr Verbindung zwischen dem Orient und Europa eintrat, und man das mineralische Laugensalz unter dem Namen Natron von dort erhielt, seit dem Ende des 16. Jahrhunderts, nannte man den Salpeter kurzweg nitrum.

Benennungen des Salpeters.

Wie man das Vorkommen des Salpeters kennen lernte, weiß ich nicht anzugeben; ist in der eben angeführten Stelle von Marcus Graecus »reperitur in scrophulis contra lapides« die richtige Lesart, so hatte man damals schon sein Vorkommen im Mauerbeschlag erkannt. Daß mehrere Pflanzen Salpeter enthalten, erwähnt bereits Louis Lemery 1717.

Vorkommen und Darstellung.

Ueber die ersten Versuchsweisen, den Salpeter in reinerer Gestalt zu gewinnen, ist, außer dem oben aus Marcus Graecus Angeführten, nichts Näheres bekannt. Noch Basilius Valentinus, der

*) Vannuccio Biringuccio, ein Edelmann aus Siena, war einer der vorzüglichsten Metallurgen in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts. Ueber seine persönlichen Verhältnisse ist nichts Näheres bekannt; seine Pirotechnia erschien zuerst 1540.

Darstellung des Salpeters.

doch alle ihm bekannten technologischen Arbeiten, welche chemisch interessante Körper betreffen, gelegentlich anführt, erwähnt nicht der Salpetersiedereien. Es scheint dieses Salz lange in Europa nur zu medicinischen und zu chemischen Zwecken gebraucht und über Italien eingeführt worden zu sein, bis die verbreitetere Anwendung des Schießpulvers veranlaßte, es selbst zu bereiten. Die erste ausführlichere Beschreibung des Salpetersiedens finde ich in Agricola's Schrift de re metallica (1546). Der Salpeter, sagt dieser, werde aus einer trocknen und etwas fetten (subpingui) Erde bereitet; diese werde schichtenweise zusammengebracht mit einer Mischung aus gebranntem, ungelöschtem Kalk und Asche. Es werde mit Wasser ausgelaugt, dieses auf die Hälfte abgedampft und dann abkühlen gelassen, wobei sich die erdigen Unreinigkeiten absetzen, wieder abgedampft, mit Zusatz von Lauge, und dann krystallisiren gelassen. Gereinigt werde er durch Umkrystallisiren. Die ausgelaugte Salpetererde solle man mit Zweigen mischen und mit der Mutterlauge von Salpeter begießen, so sei sie nach fünf bis sechs Jahren wieder zum Auslaugen gut. Auf die späteren Verbesserungen des Processes ist hier nicht einzugehen; bemerken will ich nur noch, daß die Erklärung, weßhalb Salpeter aus einer kochsalzhaltigen Flüssigkeit rein herauskrystallisirt und so von dem letztern Salz getrennt werden kann, zuerst von dem französischen Arzt Franz Petit 1729 gegeben wurde, welcher die Ursache darin fand, daß Kochsalz in heißem und kaltem Wasser gleich löslich sei, Salpeter aber nicht.

Eigenschaften.

Unter den Eigenschaften des Salpeters mußte wohl seine Eigenthümlichkeit, mit brennenden Körpern zu verpuffen, am frühesten Aufmerksamkeit auf sich ziehen, und denen, welche (wie Marcus Graecus z. B.) ihn zu leicht verbrennenden Compositionen anwandten, sicher bekannt sein. Doch erwähnt meines Wissens keiner der arabischen Chemiker dieser Eigenschaft. Erst in dem 13. Jahrhundert hebt Roger Baco in seiner Schrift breve breviarium de dono Dei es ausdrücklich hervor: Talis naturae est (sal nitrum), quod si immediate ignitos carbones tangat, statim accensum cum impetu evolat. Allen Späteren ist dies wohlbekannt.

Daß der Salpeter bei seiner Auflösung in Wasser dieses stark abkühlt, wußte man schon im 16. Jahrhundert. Ein Spanier, Blasius Villafranca, welcher als Arzt zu Rom lebte, rühmte sich in einer Schrift: Methodus refrigerandi ex vocato sale-nitro vinum aquamque ac potus quodvis aliud genus, 1550, diesen Kunstgriff zuerst bekannt zu machen. Von dieser Zeit an wurde der Salpeter zu diesem Zwecke viel gebraucht.

Eigenschaften des Salpeters.

Die leichte Schmelzbarkeit des Salpeters gab schon im 16. Jahrhundert Anlaß, ihn vor dem Arzneigebrauche zu schmelzen, wodurch man seine Wirksamkeit zu steigern glaubte. Die Operation beschreibt Libavius in seiner Alchymia (1595): Sal petrae in vase terreo non pingui super prunis sinitur paullatim liquefieri; spuma tollitur ligneo cochleari, ubi totus fusus est, injicitur parum spiritus vini, ut deflagret. Von den glühenden Kohlen (prunis), welche hierbei angewandt wurden, scheint das Product den Namen Prunellensalz (Lapis vel Sal prunellae) erhalten zu haben, welchen Andere davon ableiten, daß man dem geschmolzenen Salze die Form einer kleinen Pflaume (prunelle) gegeben habe; Boerhave davon, daß es in Deutschland, weil man seine Wirksamkeit gegen die Bräune eingesehen habe, Prunellensalz (Bräunesalz?) genannt worden sei. Sonst hieß das so zubereitete Salz auch oft Crystallus mineralis. Statt des Weingeistes, welchen man zuerst zur vermeintlichen Reinigung über dem geschmolzenen Salpeter abbrennen ließ, nahm man bald Schwefel, wogegen sich schon N. Lemery 1675 tadelnd aussprach.

Zusammensetzung und Entstehung.

Gehen wir jetzt über zu den Ansichten, welche man über die Zusammensetzung und die Entstehung des Salpeters hatte.

Den ersten Ausspruch über die Constitution des Salpeters findet man in Basilius Valentinus' »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen«, wo der Salpeter also spricht: »Zwei Elemente werden in mir am meisten befunden, als Feuer und Luft; Wasser und Erden am wenigsten; drum bin ich feurig und flüchtig. Denn ein subtiler Geist steckt in mir. Mein höchster Feind ist der gemeine Schwefel, und doch mein bester Freund, denn so ich durch ihn gereiniget werde, und geläutert durch das Feuer, so stille ich alle Hitze des Leibes innen und außen, und bin die beste Arznei. Meine Kühlung ist äußerlich viel trefflicher, denn des Saturni, mein Geist aber viel hitziger, denn einig Ding. Ich kühle und verbrenne, wie man mich haben will, und darnach ich bereitet werde. Wenn Metalle sollen zerbrochen werden, muß ich sein ein accidens. Außerhalb meiner Zerstörung bin ich ein Eis, wenn ich aber anatomirt werde, bin ich ein lauter hölliſch Feuer.«

Aus diesen Worten könnte man auf eine Kenntniß der entfernteren Bestandtheile des Salpeters schließen, wie sie erst lange nach Basilius' Zeit erlangt wurde. Doch steht sein Ausspruch ganz vereinzelt da, ohne Zusammenhang damit, wie man allmälig die näheren Bestandtheile des Salpeters erkennen lernte.

Zusammensetzung und Entstehung des Salpeters.

Den Arabern war schon die Austreibung der Salpetersäure aus dem Salpeter bekannt, und van Helmont wußte bereits, daß sich dieses Salz in starkem Feuer zu Alkali brennt (vgl. bei Kali). Geber giebt sogar in seiner Schrift de investigatione magisterii schon eine Methode an, Salpeter künstlich darzustellen: Sal nitri sic praeparatur; dissolve sagimen vitri (kohlensaures Kali oder Natron) in aqua forti, distilla per filtrum, et congela in vase vitreo, et sic optime clarificatur. Doch wird erst gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ansicht ausgesprochen, daß Salpeter aus Salpetersäure und fixem Alkali besteht. Glauber scheint zwar bereits dies eingesehen zu haben, allein Boyle äußert sich zuerst bestimmt darüber (1667); er stellte aus Salpeter das Alkali durch Glühen oder durch Verpuffen mit Kohlen dar, und das so bereitete Alkali regenerirte er zu Salpeter durch Zusatz von Salpetersäure. Dieselbe Ansicht hatte auch Mayow, welcher in seinem Tractat de sal-nitro (1669) ganz bestimmt sagt: Quod ad principia nitri constituentia spectat, videtur sal nitrum e sale acido, maxime igneo, et insuper alcali constare. Stahl sah gleichfalls den Salpeter als ein aus Säure und Alkali bestehendes Mittelsalz an, und in Frankreich äußerte sich L. Lemery 1717 in demselben Sinne. Es wurde zwar dieses noch von einigen Chemikern bestritten. So z. B. behauptete St. F. Geoffroy 1717, in dem Salpeter sei kein Alkali enthalten, sondern Säure, Wasser und eine absorbirende, dem Kalke ähnliche, Erde, und das Alkali entstehe erst bei dem Glühen und bei der Verpuffung aus der Vereinigung der sauren und der erdigen Theile. Mehrere stimmten dieser Meinung bei, aber so wie das Stahl'sche System das herrschende wurde, drang auch die richtige Ansicht über die näheren Bestandtheile des Salpeters allgemein durch.

Ueber die Entstehung des Salpeters wurden sehr verschiedene Meinungen geäußert. Am früheſten findet sich die Ansicht vertheidigt, daß er ganz, oder nach einem seiner wesentlichsten Bestandtheile, aus der Luft stamme. Das Erstere behaupteten nur Wenige (vgl. auch Sylvius de le Boë's Meinung, Seite 190), so z. B. der Engländer Clayton in den Philosophical Transactions für 1739. Daß die Luft zur Erzeugung des Salpeters beitrage, hielt Boyle für wahrscheinlich, ohne sich näher darüber auszusprechen, wie dies geschehe; ebenso unbestimmt nannte Fr. Hoffmann den Salpeter ein foetum aëris. N. Lemery glaubte (1675), der Salpeter entstehe, indem eine flüchtige Säure aus der Luft sich mit einer Art Steinsalz verbinde

(vgl. Seite 75), Mayow (1669), er entstehe, indem sich Salpeter- Zusammensetzung und Entstehung des Salpeters.
säure, welche sich aus der Luft bilden könne, mit Alkali vereinige (vergl. Seite 191).

Diesen Ansichten widersprach L. Lemery 1717; er meinte, es könne nichts salpetersäureartiges in der Luft enthalten sein, denn reines Alkali, lange Zeit der Luft ausgesetzt, werde nicht zu Salpeter; auch müsse sich ein Gehalt der Luft an Salpetersäure noch in anderer Weise, namentlich bei dem Athmen, bemerkbar machen. Er hielt es für wahrscheinlicher, daß der Salpeter in einigen vegetabilischen und in den meisten animalischen Theilen schon ganz erzeugt enthalten sei, aber er werde erst frei und nachweisbar gemacht durch die Fäulniß, und nur insofern die Luft diese befördere, trage sie zu der Darstellung des Salpeters bei.

Eine dritte Ansicht über die Entstehung des Salpeters stellte Stahl auf, hauptsächlich in seiner Schrift »von der Erzeugung und Nutzbarkeit des Salpeters« (1734). Stahl ging davon aus, daß es nur eine einzige Primitivsäure gebe, die Schwefelsäure, und Salpetersäure sei Schwefelsäure, welche durch eine gewisse Menge von Phlogiston verändert sei. Die Primitivsäure sei, wenn auch oft sehr versteckt, in den meisten organischen Substanzen enthalten; die Fäulniß bewirke, daß sich mit ihr Phlogiston zu Salpetersäure verbinde, und so bilde sich bei der Fäulniß organischer Substanzen, wenn auch Alkali zugegen sei, Salpeter. Diese Erklärung war während des Zeitalters der phlogistischen Theorie so lange angenommen, bis der Glaube an eine Primitivsäure in Verfall kam, und bald, nach der Entdeckung der wahren Constitution der Salpetersäure, nahmen die Untersuchungen über die Salpeterbildung den heutigen Charakter an *).

Die Darstellung der Salpetersäure beschrieb zuerst Geber in seiner Salpetersäure; Darstellung.
Schrift de inventione veritatis. Seine Vorschrift war: Sume libram

*) Den obigen Angaben über die Erkenntniß des Salpeters mögen sich hier Schießpulver.
einige historische Notizen über das Schießpulver anschließen. Ohne versuchen zu wollen, die Geschichte der Entdeckung desselben vollständiger zu geben, will ich kurz zusammenstellen, was sich über diese Substanz bei früheren Schriftstellern findet, welche zu der Chemie in näherer Beziehung standen. — Die Chinesen sollen das Schießpulver schon in sehr früher Zeit gekannt haben, es aber nur zu Feuerwerk-, nicht zum Kriegsgebrauch, angewandt haben. Nach der Ansicht einiger Gelehrten soll die Bekanntschaft mit dem Schießpul-

Salpetersäure; Darstellung.

unam de vitriolo de Cypro, et libram semis salis petrae, et unam quartam aluminis Jameni, extrahe aquam (die Säure) cum rubedine

---

Schießpulver.

ver den Europäern von den Saracenen zugekommen sein, welche ihrerseits damit in Asien bekannt geworden wären; die Entdeckung des Schießpulvers würde hiernach wahrscheinlich in Ostindien gemacht worden sein. Andere vermuthen, diese Entdeckung sei durch Versuche zur Vervollkommnung des griechischen Feuers veranlaßt worden; die Entdeckung des letzteren Kriegsmaterials wird in das 7. Jahrhundert gesetzt und gehört den Byzantinern an. Die Schriften dieser letzteren enthalten wirklich auch die erste Auskunft über Bereitung des Schießpulvers; wenn auch in den ältesten Vorschriften für die Bereitung des griechischen Feuers des Salpeters keine Erwähnung geschieht, so wird doch die Mischung des Schießpulvers von Marcus Graecus im 8. (?) Jahrhundert (vgl. Seite 220) klar angegeben. Sein Liber ignium enthält folgende Stelle: Secundus modus ignis volatilis hoc modo conficitur: Accipias lib. I. sulphuris vivi, lib. II. carbonum vitis vel salicis, VI. lib. salis petrosi. Quae tria subtilissime terantur in lapide marmoreo. Postea pulvis ad libitum in tunica reponatur volatili vel tonitru faciente. Nota, quod tunica ad volandum (volutandum andere Handschr.) debet esse gracilis et longa et cum praedicto pulvere semiplena et ab utraque parte fortissime filo ferreo bene ligata. Nota quod in tali tunica parvum foramen faciendum est, ut tenta imposita accendatur; quae tenta in extremitatibus sit gracilis, in medio vero lata et praedicto pulvere repleta. Nota quod, quae ad volandum tunica, plicaturas ad libitum habere potest; tonitrum vero faciens, quam plurimas plicaturas. Nota quod duplex poteris facere tonitrum atque duplex volatile instrumentum, videlicet tunicam includendo. — Diese Vorschrift benutzte Albertus Magnus, der in seiner Schrift de mirabilibus mundi von der Bereitung und Anwendung des Schießpulvers ganz nach Marcus Graecus Angaben spricht. Selbstständiger scheint Roger Baco das Schießpulver gekannt zu haben, aber er ist weniger offen, was die Bereitung desselben betrifft. In seinem Opus majus sagt er: Quaedam auditum perturbant, in tantum, quod si subito et de nocte et artificio sufficiente fierent, nec possent civitas nec exercitus sustinere; nullus tonitrui fragor posset talibus comparari. — — Experimentum hujus rei capimus ex hoc ludicro puerili, quod fit in multis mundi partibus, scilicet ut instrumento, facto ad quantitatem pollicis humani, ex violentia illius salis, qui sal petrae vocatur, tam horribilis sonus nascitur in ruptura tam modicae rei, scilicet modici pergameni, quod fortis tonitrui sentiatur excedere rugitum et coruscationem maximam cui luminis jubar excedit. In seiner Epistola de secretis operibus artis et naturae, et de nullitate magiae giebt er die Bestandtheile des Schießpulvers an: Sed tamen salis petrae Luru. Vopo Vir Can Utriet Sulphuris et sic facies tonitrum et coruscationem, si scias artificium. Aus den Worten Luru. Vopo Vir Can Utriet läßt sich durch Versetzung der Buchstaben zwar nichts herausbringen, was Kohlenpulver genau ausdrücke; es ist indeß klar, wie bei

alembici (bei rothglühender Destillirgeräthschaft?); dissolutiva est multum. Salpetersäure; Darstellung.
Auf dieselbe Weise bereiteten die abendländischen Chemiker während des 13. bis 16. Jahrhunderts die Salpetersäure. Raymund Lull ließ den Alaun dabei weg und setzte dafür Zinnober zu; er wußte bereits, daß bei der Destillation im Anfang nur Wasser übergeht und erst bei stärkerer Hitze die Säure. Sein Testamentum novissimum giebt folgende Anweisung: Modus est, quod accipias vitrioli, cinnabrii et salis nitri an. lib. 1; pone in vase vitreo et fac aquam fortem sicut moris est, primo incipiendo

---

dem Abschreiben sinnloser Worte falsche Buchstaben sich sehr leicht einschleichen konnten; von den Buchstaben obiger Worte geben der 12. 13. 11. 6. 14. car on, der 7. 2. 1. 5. 19. 17. pulver, und die anderen mögen diese Worte und den ganzen Sinn vervollständigen. Einige geben an, die räthselhaften Worte heißen luru mope can ubre, was eine einfache Versetzung von carbonum pulvere ist, aber diese Abänderung ist offenbar eine später willkürlich gemachte, und ihre Aufnahme in den Text macht den Satz nicht vollständig. Schießpulver.

In dem 14. Jahrhundert begann der Gebrauch des Schießpulvers sich in den europäischen Heeren zu verbreiten. Daß die Wirkung desselben auf einer Gasentwicklung beruhe, sprach zuerst van Helmont aus (vgl. Seite 179). Die Gasentwicklung bei dem Abbrennen von Schießpulver untersuchten bereits gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Boyle, J. Bernoulli, Newton und viele Andere.

Knall- und Schmelzpulver beschrieb zuerst Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648). Das erstere lehrte er bereiten: »Wenn 1 Theil Salis Tartari, 1½ Theil Sulphuris mit 3 Theilen Salis Nitri zusammengerieben werden, wird eine Composition daraus, welche fulminiret, gleichwie ein aurum tonitruans«. Vom Schmelzpulver sagt er: »Man machet eine Mixtur, von 1 Theil Sägspän von Lindenholz gemacht, und 2 Theilen guten Schwebel und 9 Theilen geläuterten und wohl getrockneten Salpeter.— — So können alle flüssige« (schmelzbare) »Mineralien und Metallen in momento auf einem Tisch, in einer Hand oder in einer Nußschalen nicht allein geschmolzen, sondern auch cupelliret werden.« — Boyle spricht von dem Knall- und Schmelzpulver in seiner Schrift: of man's great ignorance of the uses of natural things, ohne aber die Bestandtheile beider genau anzugeben. Er sagt nur, Salpeter sei der Hauptbestandtheil, und faßt beide Pulver zusammen; wenn man das Präparat von unten anzünde (durch allmähliges Erhitzen des Gefäßes), so detonire es, von oben angezündet detonire es aber nicht, und sei es zum Schmelzen der Metalle brauchbar. — Die Theorie der Detonation des Knallpulvers (daß sich zuerst Schwefelkalium bildet) wurde durch Baumé's Entdeckung (in seiner Chymie experimentale et raisonnée 1773) veranlaßt, daß Schwefelleber, mit Salpeter gemischt, gleiche Detonation zeigt. Durch diesen Chemiker wurde auch das Schmelzpulver bekannter, welches nach ihm häufig Baumé's Schnellfluß genannt wurde. Knall- u. Schmelzpulver.

Salpetersäure; Darstellung. igne lento et fortificando usque videas aquam destillare. Et cum aqua fuerit destillata, da ignem fortem prout moris est in aqua philosophorum acuta, et spiritus minerales intrabunt aquam suam. Albertus Magnus bereitete die Säure nach Geber's Vorschrift, die Gewichtsverhältnisse der anzuwendenden Substanzen etwas abändernd. Basilius Valentinus spricht von der Darstellung des Scheidewassers aus Salpeter und Vitriol als von einer bekannten Sache. Im 16. Jahrhundert wurde die Salpetersäure öfter dargestellt, weil damals ihre Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber verbreitet wurde (vgl. bei der Geschichte des ersteren Metalls). Diejenigen, welche zuerst diese Kunst betrieben, gaben die Bereitung und den Gebrauch des Scheidewassers als sehr gefährlich an, und deßhalb waren im Anfange des 16. Jahrhunderts nur Wenige, welche diese Kunst kannten. Doch lehrte sie schon Agricola in seiner Schrift de re metallica (1546), und gab viele Vorschriften zur Verfertigung der Salpetersäure aus Salpeter, mit Vitriol oder Alaun; und des Paracelsus' Archidoxa enthalten bereits die Anweisung, das Scheidewasser mittelst Silber zu reinigen. Glauber lehrte in seinen Furnis novis philosophicis (1648) die Säure aus Salpeter durch Vitriol oder Alaun oder Thonerde oder weißen Arsenik ausscheiden; auch schreibt man ihm die Bereitung der Säure mittelst Salpeter und Vitriolöl zu, wodurch man sie reiner und stärker erhielt, als je vorher. Ich kenne die Stelle in Glauber's Schriften nicht, wo er dieses Verfahren zuerst beschreibt, allein Boerhave verversichert in seinen Elementis chemiae: Mortalium primus Joannes Rudolphus Glauberus reperit hanc artem, arcanam prorsus, raro hinc pretio vendidit: cui ergo decorae reddantur gratiae tanto pro munere. Die so dargestellte Salpetersäure wurde auch noch lange als spiritus nitri fumans Glauberi bezeichnet. Die von dem Letztern schon angewandte Methode, den Salpeter mittelst weißen Arseniks zu zersetzen, wurde von Kunkel wieder aufgenommen, welcher sie 1694 als die beste empfahl. Der Kunstgriff, Salpetersäure durch Destillation mit Vitriolöl zu concentriren, scheint von G. F. Rouelle herzurühren.

Benennungen. Geber's Bezeichnungen der Salpetersäure werden in den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften so ausgedrückt, daß sie hier aqua dissolutiva (meistens) oder aqua fortis (sehr selten) genannt wird. Auch bei Albertus Magnus wird sie aqua dissolutiva genannt, bei Raymund Lull aqua fortis, acuta oder calcinativa. Bei Basilius Valentinus

heißt sie aqua fortis, bei Agricola aqua valens. Mit ihrer Anwendung zur Scheidung des Goldes vom Silber erhielt sie im Anfange des 16. Jahrhunderts mehrere neue Namen; man nannte sie chrysulca (von χρυσός, Gold, und ἕλκω, fortziehen, scheiden), welches Wort zuerst in des Franzosen Budé Schrift de asse (1516) vorkommt (vgl. bei Gold), eau de départ, Scheidewasser (das letztere Wort kommt übrigens schon bei Basilius Valentinus vor). — Bei Glauber (novi furni philosophici) heißt die Salpetersäure spiritus acidus nitri, wenn sie aus Salpeter mit Alaun, aqua fortis, wenn sie aus Salpeter mit Vitriol bereitet ist; »aber ein spiritus nitri und aqua fortis beinahe ein Ding sein, und gleiche Wirkung haben«, bemerkt er dabei. Die erstere dieser Benennungen ging dann im 18. Jahrhundert in die Bezeichnung Acidum nitri über, deren sich schon Boerhave als der gewöhnlichen bedient. Im Französischen übersetzte man diese Bezeichnung durch acide nitreux, was bis 1787 immer Salpetersäure bedeutete; von diesem Jahr an, wo die neue Nomenclatur aufgestellt wurde, brauchte man den Ausdruck acide nitrique dafür (vgl. Theil II. Seite 418). Salpetersäure. Benennungen.

Hinsichtlich des Vorkommens der Salpetersäure verweise ich auf das (Seite 221) über das Vorkommen des Salpeters Bemerkte. Salpetersäure als einen Bestandtheil des Regenwassers nahm Marggraf 1751 wahr; er glaubte sie auch, wenn nur in geringer Menge, in dem Schneewasser zu finden (vgl. unten über die Verwandlung des Wassers in Erde), wie schon vor ihm der Italiäner Ramazzini. — In Brunnenwasser fand sie zuerst zu Berlin Marggraf (1761); nach ihm zu London Cavendish (1767), zu Upsala Bergman, u. a. Vorkommen.

Die meisten Eigenschaften der Salpetersäure werde ich bei der Geschichte ihrer Verbindungen zu besprechen haben; hier will ich noch einige einzelne Angaben einschalten. — Ihre Eigenschaft, organische Körper gelb zu färben, hob zuerst Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi (1656) hervor, und er bemerkte auch, daß diese Säure die Cochenillfarbe in höheres Roth umändert; Boyle gründete darauf den Vorschlag, Holz, Elfenbein, Knochen oder Leder damit zu färben. Der Letztere wußte auch bereits (in seinen Considerations touching the usefullness of experimental natural philosophy, 1663), daß die Salpetersäure mehrere Metalle nicht in concentrirtem Zustande, sondern nur verdünnt, angreift; nach ihm machte Bohn (Dissertationes Chymico-Physicae, 1685) wieder darauf aufmerksam. Eigenschaften.

Salpetersäure. Constitution.

Die erste theoretische Ansicht über die Constitution der Salpetersäure finde ich bei Mayow. In seinem Traktat de sal-nitro et spiritu nitri aëreo (1669) meint er, diese Säure enthalte zwei Bestandtheile, einen von der Erde stammenden und einen aus der Luft herkommenden (vgl. Seite 191 f.), welcher letztere zwar feuriger Natur sei, aber mit Salzen (zu Säuren) verbunden doch nicht brennbar sei. Verisimile est, spiritum nitri quid compositum esse; illiusque particulas alias flexiles, humidas, mdolisque crassioris esse; quae a materia terrestri procedere videntur; particulas vero alias rigidas, siccas, maximeque subtiles, agiles, aethereasque et revera igneas esse quae tamen particularum salinarum, in statu fluido humidoque existentium, consortio obvolutae, ad motum igneum ineundum ineptae sunt; atque has demum ab aëre prosapiam ducere.

Diese Meinung blieb unbeachtet vor der von Stahl (hauptsächlich in seiner Schrift: Die Erzeugung des Salpeters, 1734) aufgestellten, welche von allen seinen Schülern angenommen wurde. Nach dieser sollte die Salpetersäure nur eine Abänderung der Primitivsäure, der Schwefelsäure, sein, und zwar sollte diese Abänderung in einer Verbindung mit Phlogiston, welche unter dem Einflusse von Fäulniß vor sich gehe, bestehen. Für diese Ansicht suchte man geltend zu machen, daß die schweflige Säure eine gewisse Aehnlichkeit mit der Salpetersäure habe; beide seien flüchtiger als die Schwefelsäure, geben mit Kali ein löslicheres Salz und zerstören Pflanzenfarben. Auf diese unbestimmte Aehnlichkeit hin schloß man, die Salpetersäure müsse eine ähnliche Zusammensetzung wie die schweflige Säure haben, welche letztere ohne Zweifel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe; nur müsse in der Salpetersäure das quantitative Verhältniß des Phlogistons, und die Art, wie es mit der Schwefelsäure verbunden sei, ein anderes sein, als in der schwefligen Säure. Diese Erklärung fand viele Anhänger, in den meisten Compendien bis zu 1770 etwa wird sie gelehrt, und die Berliner Akademie ertheilte 1750 einer Abhandlung von Pietsch »über die Erzeugung des Salpeters«, welche neue Beweise dafür beibringen wollte, einen Preis. Mit der weiteren Ausbildung der Chemie wurde die Beibehaltung einer solchen Ansicht unverträglich, besonders da, bei Gelegenheit eines von der Pariser Akademie auf die beste Abhandlung über die Entstehung des Salpeters gesetzten Preises, die Gebrüder Thouvenel zu Nancy 1786 entscheidend zeigten, daß die Schwefelsäure

nie durch Fäulniß brennbarer Stoffe in Salpetersäure übergeführt werden kann. Salpetersäure. Constitution.

Andere Ansichten über die Constitution der Salpetersäure stellte der Graf von Saluzzo auf, welcher der Pariser Akademie 1776 eine Abhandlung überreichte, nach welcher er die Salpetersäure in eine empyreumatische Säure, flüchtiges Laugensalz, Kalkerde und etwas Kieselerde zerlegt haben wollte; und später gab er auch an, er habe jene Säure aus diesen Bestandtheilen zusammengesetzt. — Bergman (Sciagraphia, 1782) behauptete, daß die Salpetersäure eine durch Fäulniß dephlogistisirte Pflanzensäure sei; doch sind seine Ansichten hierüber verworren und sich widersprechend (vgl. Seite 213). So wurden damals noch mehrere Meinungen aufgestellt, welche wegen der gleichzeitig stattfindenden Erkenntniß der wahren Constitution der Salpetersäure nur schnell vorübergehende Beachtung fanden.

Schon 1776 bewies Lavoisier, daß die Salpetersäure als einen ihrer Bestandtheile Sauerstoff enthält; er zersetzte sie mittelst Queckſilber; das sich bei der Auflösung dieses Metalls entwickelnde Salpetergas fing er auf, so wie das bei der Erhitzung des sich bildenden Salzes entweichende; den zurückbleibenden Queckſilberkalk zerlegte er durch stärkeres Erhitzen in Queckſilber und Sauerstoff, welches er abgesondert auffing. So stellte er als die Bestandtheile der Salpetersäure Salpetergas und Sauerstoff isolirt dar. Aus was aber das erstere zusammengesetzt sei, konnte er damals nicht entscheiden. — Zur Aufklärung dieser Frage leiteten Cavendish's Untersuchungen über die Veränderung von Stickgas und Sauerstoffgas durch Electricität, welche 1784 in den Philosophical transactions bekannt wurden. Dieser fand, daß wenn man durch eine Mischung von Stickgas und Sauerstoffgas elektrische Funken fortgesetzt durchschlagen läßt, und Lakmustinktur sich in Berührung mit der Mischung befindet, die Tinktur geröthet und das Luftvolum verringert wird (was auch schon Priestley bemerkt hatte), und daß die sich bildende Säure Salpetersäure ist; er ermittelte noch, daß hierbei 3 Volume Stickgas mit 7 Volumen Sauerstoffgas (richtig: mit $7\frac{1}{2}$ Volumen) die Salpetersäure bilden. Er sprach sich aus: »Man kann also mit Recht schließen, daß in diesen Versuchen die phlogistische Luft« (das Stickgas) »durch den elektrischen Funken dahin gebracht wurde, sich mit der dephlogistisirten Luft zu vereinigen oder eine chemische Verbindung damit einzugehen, und daß sie dadurch zu Salpetersäure wird«. — Lavoisier unternahm hierauf abermals eine Zerlegung der Salpetersäure, deren Resultat

Salpetersäure. Constitution.

er in den Mémoires de Mathematique et de Physique, présentés à l'Academie des Sciences par divers Savants 1786 veröffentlichte. Er analysirte hier die Säure in dem Salpeter, indem er diesen mit Kohle verbrannte; aus der sich bildenden Kohlensäure bestimmte er den Sauerstoffgehalt der Säure, und der Rest des erhaltenen Gasvolums, nachdem er die Kohlensäure hatte absorbiren lassen, gab den Stickstoffgehalt. Er bestimmte so die Zusammensetzung der Salpetersäure zu 20,5 Gewichtstheilen Stickstoff auf 79,5 Gewichtstheile Sauerstoff (richtig 25,9 zu 74,1).

Die Entdeckung der Bestandtheile der Salpetersäure klärte jetzt auch auf, wie diese Säure bei den Versuchen sich bilden konnte, welche man über die Verbrennung des Wasserstoffgases in (unreinem) Sauerstoffgase angestellt hatte. Priestley hatte kurz vorher bemerkt, daß sich hier eine Säure bildet, welche Keir als Salpetersäure erkannte. Wie man in dieser Erscheinung einen Einwurf dagegen finden wollte, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei, mag bei der Geschichte des Wassers nachgesehen werden. Cavendish zeigte 1784, daß diese Säurebildung nur stattfindet, wenn außer Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickgas zugegen ist, und daß sie auf der Einwirkung der beiden letzteren Stoffe auf einander beruht.

Die Entstehung des Salpetergases und der Salpetersäure aus Ammoniak, wenn man dieses über glühenden Braunstein streichen läßt, entdeckte Isaac Milner, Professor der Chemie zu Cambridge, 1789. Wie diese Bildung hier statthaben kann, erklärte sich jetzt leicht, da auch der Stickstoffgehalt des Ammoniaks zu dieser Zeit bereits erkannt war.

Bevor wir jedoch die Erkenntniß des Ammoniaks und seiner Verbindungen betrachten, wollen wir noch die Geschichte der übrigen Oxydationsstufen des Stickstoffs kurz durchgehen.

Stickoxyd.

Auf das Gas, welches sich bei der Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle entwickelt, war zuerst van Helmont aufmerksam; doch verwechselte er es mit dem kohlensauren Gas und nannte es, wie dieses letztere, spiritus sylvestris. Acetum stillatitium dum lapides cancrorum solvit, vel chrysulca argentum, eructatur spiritus sylvester, sagt er in seiner Abhandlung de flatibus. Mayow (1669) erhielt bei seiner Auflösung des Eisens in Salpetersäure (vgl. Seite 181) gleichfalls Stickoxydgas, ohne es als einen besondern Körper zu erkennen; doch bemerkte er, daß die so er-

haltene Luftart großentheils von der Flüssigkeit (der Auflösung von Eisen in Salpetersäure) absorbirt wird. Ebenso wenig nahm Wren (vgl. S. 180 f.), welcher es (1664) aus Kupfer mit Salpetersäure bereitete, eine seiner charakteristischen Eigenschaften wahr, außer daß es vom Wasser nicht merklich absorbirt werde. Boyle machte in seinem Traktat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) darauf aufmerksam, daß die bei der Auflösung von Eisen oder Silber in Scheidewasser sich entwickelnde Luftart bei Berührung mit der atmosphärischen Luft rothe Dämpfe bildet. Der Bildung der letzteren erwähnte auch Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702). Hales erweiterte diese Wahrnehmung in seinen Vegetable Staticks (1727) durch die Erkenntniß, daß das aus Schwefelkies, Spießglanz, Stahlfeile oder Queckſilber mit Salpetersäure sich entwickelnde Gas die Verbrennung nicht unterhält, und mit gemeiner Luft, unter Volumsverminderung, trübe rothe Dämpfe erzeugt. Nach Hales schenkte kein Chemiker diesem Gegenstande Aufmerksamkeit, bis Priestley 1772 dieses Gas aus Kupfer mit Salpetersäure wieder darstellte, und seine Eigenschaften (auch sein Vermögen, die Fäulniß thierischer Körper abzuhalten) in seinen Observations on different Kinds of Air genauer beschrieb. Große Beachtung fand es jetzt sogleich, weil es Priestley zur Eudiometrie anwandte, was wir schon oben (Seite 208) besprochen haben. Seine Darstellung aus organischen Materien mit Salpetersäure datirt seit 1777, wo es Brogniart auf diese Art mit Zucker zu gewinnen vorschlug. — Seine Zusammensetzung wurde 1784 aus Cavendish's Entdeckung der Elementarconstitution der Salpetersäure erkannt, nachdem Lavoisier schon 1776 gezeigt hatte, daß die Salpetersäure in Stickoxyd und Sauerstoff zerlegt werden kann. — Der ihm von Priestley gegebene Name Nitrous Air trug sich in die meisten Sprachen treu übersetzt über, und nur langsam kam der von der antiphlogistischen Nomenclatur vorgeschlagene, Oxyde d'azote, in gleich häufigen Gebrauch. Stickoxyd.

Die Erkenntniß der Natur der rothen Dämpfe, welche sich bei dem Zusammenbringen des Salpetergases mit Luft bilden, hängt mit der Untersuchung des Körpers zusammen, durch welchen die Salpetersäure zur rauchenden wird und der in dem geglühten Salpeter enthalten ist. Salpetrige und Untersalpetersäure.

In früherer Zeit, wo die Salpetersäure stets durch Destillation des Salpeters mit Vitriol, Thon oder Alaun dargestellt wurde, erhielt man diese

Salpetrige u. Unterſalpeterſäure.

Säure meist rauchend, und es wurden die rothen Dämpfe, welche sie dann ausstößt, als wesentlich ihr angehörig betrachtet. So meinte Macquer noch 1778, die reine Salpetersäure und ihre Dämpfe seien feurig roth. Ueber die Natur dieser Dämpfe wurden deßhalb lange keine anderen Ansichten ausgesprochen, als über die reine Salpetersäure selbst; etwas nur, dessen Untersuchung jetzt die Chemiker nicht mehr interessirt, beschäftigte damals ihre Aufmerksamkeit, nämlich daß diese Dämpfe roth sind. Pourquoi les vapeurs de cet acide sont-elles rouges? pourquoi celles de l'esprit acide du sel commun ou du vitriol ne le sont-elles pas? fragt Hellot in den Memoiren der Pariser Akademie für 1736, und kommt zu dem Schluß, que la portion d'ammoniacal urineux, contenue dans le salpêtre, rarefiant les parties ferrugineuses pendant la distillation, les divise et les distribue dans toutes les particules, qui forment les vapeurs de l'esprit de nitre, et les teint en rouge par cette distribution. Das Eisen sei aber in jedem Salpeter als Verunreinigung enthalten. Die meisten Chemiker sahen jedoch die rothe Farbe nicht als auf einer Verunreinigung beruhend an; Balduin und besonders Stahl meinten, sie sei durch einen eigenthümlichen Stoff im Salpeter, die anima nitri, hervorgebracht. Pott faßte (1727) die Thatsache, daß glühende Kohlen in diesen Dämpfen mit Flammen brennen, so auf, als ob die Dämpfe selbst entzündbar seien, und schloß daraus, sie seien öliger und schwefliger Natur; noch Wiegleb wollte aus ihrer rothen Farbe mit Gewißheit schließen, daß sie viele elementare Feuermaterie in sich enthalten müssen.

Ebenso falsche Schlüsse zog man aus der Verschiedenheit der Farbe, welche diese Dämpfe der Salpetersäure mittheilen. Glauber bemerkte schon in seinen Furnis philosophicis (1648), daß bei der Destillation der rauchenden Salpetersäure diese bei einer gewissen Concentration blau, bei mehr Wasser weiß wird, und da er mit Salpeter und arseniger Säure arbeitete, so meinte er, die blaue Farbe komme vom Arsenik, und dieser werde durch Zusatz von mehr Wasser ausgefällt, wo dann die Flüssigkeit farblos werden müsse. Kunkel meinte hingegen 1694, als er die rauchende Säure mit grüner Farbe erhielt, diese komme von einem Gehalte an Kupfer.

Erst zu Scheele's Zeit wurden über alle diese Erscheinungen richtigere Ansichten aufgestellt, die indeß noch im Geist der phlogistischen Theorie gehalten waren. Daß aus den Metallen etwas in die Mischung der ro-

then Dämpfe übergehe, hatte schon Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) angedeutet: Observavimus, cum metalla (sumemus cuprum pro exemplo) in aqua forti solvuntur, partem illorum in rubrum fumum abire. Später nahm man an, der Theil der Metalle, welcher in die rothen Dämpfe übergehe, sei Phlogiston; die rothen Dämpfe seien phlogistisirte Salpetersäure. — Scheele zeigte 1774, daß die Entwicklung rother Dämpfe bei Vermischung einer Säure mit geglühtem Salpeter (welche schon früher wahrgenommen und namentlich von Boerhave angemerkt wurde) auf der Bildung einer eigenthümlichen Säure beruht, welche er als phlogistisirte Salpetersäure bezeichnete. Er constatirte, daß diese so veränderte Salpetersäure selbst von vegetabilischen Säuren ausgetrieben wird. 1777 bestimmte Scheele seine Ansicht über die Phlogistisirung der Salpetersäure dahin, daß diese Säure sich mit wenig Phlogiston zu rothen Dämpfen vereinige, mit mehr Phlogiston zu einer farblosen Luft (Stickoxyd), welche an der Luft einen Theil ihres Phlogistons abgebe und die vorige rothe Verbindung bilde. Die Vermischung mit der letztern mache die Salpetersäure, nach Maßgabe ihres Wassergehalts, grün oder blau. Begreift man unter Phlogistisiren den Gegensatz von Oxygeniren, so ist diese Erklärung richtig. Im Gegensatz zu der phlogistisirten Salpetersäure bezeichnete Scheele die reine farblose Säure als dephlogistisirte Salpetersäure. — Daß sich die rothen Dämpfe, welche sich bei der Vermischung des Salpetergases mit der Luft bilden, wie eine Säure verhalten, zeigte auch Priestley 1777 und Cavendish 1784; Priestley nannte sie nitrous acid air; auch er glaubte, daß diese rothe Verbindung sich aus dem Salpetergas bilde, indem dieses letztere Phlogiston an die Luft abgebe. In welchem Verhältniß diese Verbindung zu dem Stickoxyd und der Salpetersäure stehe, folgerte indeß schon Lavoisier 1776 aus seinen Versuchen über die Zerlegung der letzteren Säure, wo er diese als eine Verbindung von Stickoxyd und Sauerstoff, die rothen Dämpfe aber als eine Verbindung von Stickoxyd und Salpetersäure, eine zwischen diesen beiden in der Mitte stehende Zusammensetzung also, betrachtete. Daß es nur Eine intermediäre Oxydationsstufe zwischen dem Stickoxyd und der Salpetersäure gebe, wurde bis 1816 angenommen, zu welcher Zeit man den Unterschied zwischen der unterſalpetrigen und salpetrigen oder der salpetrigen und Unterſalpetersäure auf den Grund von Berzelius', Gay Lussac's und Dulong's Untersuchungen anerkannte.

Stickoxydul.

Das Stickoxydulgas entdeckte Priestley schon 1772, indem er auf Stickoxydgas feuchte Eisenfeile einwirken ließ. Er enthielt ein Gas, in welchem eine Flamme besser brannte, als in der gemeinen Luft, aber das den Athmungsproceß nicht unterhielt. Er besprach es später wiederholt, und erhielt es auch aus Stickoxydgas mit Schwefelleber und Schwefeleisen, und aus verdünnter Salpetersäure mit Eisen, Zinn und Zink. Hinsichtlich seiner Constitution war er der Ansicht, es bestehe aus Salpetergas oder Stickgas, welches die Dämpfe von dephlogistisirter Salpetersäure aufgelöst enthalte; er nannte es dephlogistisirte Salpeterluft. Die Amsterdamer Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwland, Bondt und Lauwerenburgh untersuchten es 1793; sie entdeckten seine Bildung bei der Erhitzung des salpetersauren Ammoniaks, und zeigten, daß es eine niedrigere Oxydationsstufe des Stickstoffs sei, als das Salpetergas. Eine berauschende Eigenschaft glaubte zuerst Davy 1800 an ihm zu finden.

Erkenntniß des Ammoniaks u. seiner Verbindungen.

Den Alten scheinen keine Ammoniakverbindungen im isolirten Zustande als eigenthümliche Körper bekannt gewesen zu sein. Was sie als Sal ammoniacum bezeichneten, war sicher nicht unser Salmiak, wie das Nachfolgende darthun wird. Was allein darauf hinweist, daß in Egypten vielleicht eine Ammoniakverbindung bekannt war, ist eine Aussage von Plinius über eine besondere Eigenschaft des hauptsächlich von dort kommenden nitrum (fixen kohlensauren Alkalis): Calce aspersum reddit odorem vehementem. Doch scheint diese etwaige Beimischung eines Ammoniaksalzes zu dem nitrum der Alten eher eine Verunreinigung als eine absichtliche Verfälschung gewesen zu sein. — Sonst ist in Bezug auf die Kenntnisse der Alten über Ammoniak noch zu bemerken, daß sie wußten, der gefaulte Harn sei alkalischer Natur, wenn wir es so ausdrücken dürfen, daß sie den gefaulten Harn wie Lauge zum Waschen anwandten.

Die Erkenntniß der Ammoniakverbindungen hängt auf das Engste mit der des Salmiaks zusammen; an die Betrachtung, wie man den letztern kennen lernte, knüpfen wir am passendsten zugleich die Untersuchung,

was das Sal ammoniacum der Alten war, und wie dieser Name auf den Salmiak später übertragen wurde.

Ueber das Sal ammoniacum der Alten.

Schon Herodot in dem 5. Jahrhundert vor Chr. erwähnt des Steinsalzes, welches bei dem Tempel des Jupiter Ammon in Lybien, wie in einem so großen Theil des sandigen Nordafrikas, vorkommt; ebenso Strabo, zur Zeit des Anfangs unsrer Zeitrechnung. Die Landschaft selbst, wo dieser Tempel lag, hieß Ammonia, und dieses Wort hängt wohl mit ἄμμος, Sand, zusammen. Dioscorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., führt dieses ammonische Salz als eine Art des gewöhnlichen Salzes an, und erwähnt Eigenschaften desselben, welche es als Steinsalz nicht verkennen lassen. *Τῶν δὲ ἁλῶν ἐνεργέστερον μέν ἐστι τὸ ὀρυκτόν· τούτου δὲ κοινῶς μὲν τὸ ἄλιθον καὶ λευκὸν καὶ διαφανὲς, πυκνόν τε καὶ ὁμαλὸν τῇ συγκρίσει· ἰδίως δὲ τὸ ἀμμωνιακὸν τῷ γένει, εὔσχιστόν τε καὶ εὐθείας τὰς διαφύσεις ἔχον* (unter den Salzen ist das fossile das wirksamste; von diesem aber allgemein das von Steinen freie und weiße und durchsichtige, dichte und in seinem Gefüge gleichartige; namentlich was seiner Herkunft nach ammonisches ist, welches leicht spaltbar ist und die Durchgänge gerade hat). In demselben Sinne spricht sich Plinius aus. Apicius schrieb vor, das sal ammoniacum zum Gebrauche in der Küche zuvor zu rösten, wobei an Salmiak nicht gedacht werden kann. Arrian, im 2. Jahrhundert nach Chr., erwähnt gleichfalls des ammonischen Salzes als einer mit dem gewöhnlichen Salze wesentlich gleichartigen Substanz; das erstere brauche man bei den Opfern, weil man es für reiner halte. Synesius, im Anfang des 5. Jahrhunderts, meldet, was ammonisches Salz genannt werde, sei dem Ansehen und dem Geschmacke nach gutes brauchbares (gemeines) Salz, und Aetius, der nahe zu derselben Zeit lebte, sagt, wenn man Steinsalz zu medicinischen Zwecken anwenden wolle, solle man ammonisches oder cappadocisches wählen.

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

So bedeutet bei den Alten ammonisches Salz stets Steinsalz; Nichts in ihren Schriften zeigt uns an, daß sie den Salmiak unter diesem Namen begriffen, ja daß sie ihn nur gekannt haben. Zuerst wird des Salmiaks bei den Arabern auf unzweifelhafte Weise erwähnt, und zwar bei Geber; die hierher bezüglichen Stellen aus seinen Schriften werde ich weiter unten mittheilen. Wie Geber diese Substanz benannt hat, ist mir unbekannt, da nur die, viel später gefertigten, lateinischen Uebersetzungen vorliegen; in die-

Uebertragung des Namens Sal ammoniacum auf den Salmiak.

sen heißt sie sal ammoniacum oder sal armoniacum. In den lateinischen Uebersetzungen anderer arabischen Schriften, des Serapion und des Avicenna aus dem 11. Jahrhundert, bedeutet aber sal ammoniacum wieder Steinsalz. In dieser Bedeutung wird es in den medicinischen Werken des Avicenna gebraucht, welche diesem sicher angehören, während in den chemischen Schriften, die ihm mit weniger Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden, unter sal ammoniacum Salmiak zu verstehen ist. In den lateinischen Uebersetzungen der Schriften des Albucases, welcher um 1100 lebte, wird sal ammoniacum wieder für Salmiak gebraucht.

In den Schriften der ersten abendländischen Alchemisten, der in dem 13. Jahrhundert lebenden, heißt der Salmiak gewöhnlich sal armoniacum, das Steinsalz wird mit einem diesem ähnlich klingenden Namen jetzt nie mehr bezeichnet. Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert nennt ihn Salarmoniac, aber auch Armenisches Salz, Salz aus Armenia, Armenischen Salarmoniac. Cäsalpinus nennt ihn in seiner Schrift de metallicis (1596) gleichfalls sal armoniacum, und fügt bei: Sunt, qui in Armenia fieri testantur ex urina chamelorum, unde armeniacus vocatur. Bei Agricola heißt er Sal ammoniacum, eben so bei Libavius; bei Sylvius de le Boë hingegen Sal armeniacum, und bei Glauber, Boyle, N. Lemery und andern Chemikern aus dem Ende des 17. Jahrhunderts sal armoniacum. In dem 18. Jahrhundert ist die Bezeichnung sal ammoniacum die durchweg gebräuchliche.

Ich glaube nach allem diesem, daß der Salmiak, nach dem 7. Jahrhundert, zuerst nach Europa kam, und zwar aus Asien (vielleicht der an den Vulkanen Mittelasiens natürlich vorkommende), unter der Bezeichnung als Armenisches Salz. Später, nach dem 13. Jahrhundert, suchten die in lateinischer Sprache Schreibenden dieser Substanz einen bei den älteren Schriftstellern vorkommenden Namen zu geben; für Sal armeniacum wurde nun Sal ammoniacum gebraucht, und dieser letztere Ausdruck später auch an die Stelle des ersteren bei der Herausgabe älterer Schriften gesetzt. Aus der Vermischung beider Benennungen ging dann die vom 14. bis zum 17. Jahrhundert gebräuchlichste Bezeichnungsweise Sal armoniacum hervor, während man gleichzeitig die Sal ammoniacum manchmal gebrauchte, welche nach dem Vorgang der ausgezeichnetern Chemiker des 18. Jahrhunderts die herrschende wurde. Die zusammengezogene Benennung Salmiak kommt erst gegen Ende des 17. Jahrhunderts öfter vor. Schon im 15. Jahrhundert

wird sie indeß von Basilius Valentinus gebraucht, wenn sie hier nicht von Späteren erst eingeschaltet worden ist (vergl. die einzige Stelle, wo mir der Gebrauch des Wortes Salmiak bei Basil. Val. bekannt ist, unten bei der Geschichte des Königswassers). Salmiak.

Außer dem eben über die Benennung des Salmiaks Angeführten ist noch Folgendes in dieser Beziehung zu bemerken. Der Salmiak wird bei den alchemistischen Schriftstellern des 13. bis 16. Jahrhunderts nicht immer unter den oben besprochenen Namen aufgeführt, sondern jene scheinen mit besonderer Vorliebe für dieses Salz seltsame Bezeichnungen aufgesucht zu haben. So z. B. heißt es hier Anima sensibilis, aqua duorum fratrum ex sorore, aquila, cancer, lapis aquilinis oder lapis angeli conjungentis, sal lapidum oder sal alocoph u. s. w. — Das Wort Salmiak wurde endlich häufig noch in weiterem Sinne gebraucht; seit dem Ende des 17. Jahrhunderts galt es auch als allgemeine Bezeichnung aller Salze, deren Basis flüchtiges Alkali ist. So unterschied man während des 18. Jahrhunderts den eigentlichen Salmiak von Glauber's geheimem Salmiak (schwefelsaurem Ammoniak) u. a. Der Gebrauch des Wortes Salmiak in diesem weiteren Sinne hörte erst mit der Annahme der antiphlogistischen Nomenclatur auf. Benennung.

Zur Bereitung des Salmiaks giebt Geber in seiner Schrift de investigatione magisterii folgende Anleitung.: Sal armoniacus fit ex quinque partibus vel duabus urinae humanae et parte una sudoris ejusdem, et parte una salis communis, et parte una cum dimidia fuliginis lignorum vel baculorum; his simul coctis usque ad consumptionem humiditatis, sublima salem armoniacum verum et utilem; hunc iterum in sudorem dissolve, et congela, et sublima a sale communi semel, et est praeparatum. Diese Bereitung aus Urin und Salz lehren auch die meisten folgenden Schriftsteller; nur Albucases beschreibt eine Darstellungsmethode, wonach der Salmiak unmittelbar aus dem Miste sublimirt werden soll. Die Chemiker stellten indeß dieses Salz fast nie selbst dar, und so schlichen sich in die Angaben der Bereitung desselben immer mehr Irrthümer ein. So giebt Libavius in seiner Alchymia (1595) Folgendes darüber an: Urinae librae tres, salis communis libra, salis gemmae selibra. Solvuntur in pluvia. Bullire sinuntur ad ignem, agitantur saepe et despumantur. Effunde per colum in vas aliud. Adde lixivium acre colatum pure; salis sodae libram unam. Congelascant in quiete. Später findet man gewöhnlich Geber's alte Vorschrift wiederholt. Selbst darüber, wie der Bereitung.

Salmiak. Bereitung.

Salmiak in den Ländern, von wo er nach Europa gebracht wurde, bereitet werde, herrschte Ungewißheit; die meisten Chemiker im Anfang des 18. Jahrhunderts glaubten noch, Urin und Salz werden vorzüglich dazu angewandt, und Ruß werde nur als Reinigungsmittel zugesetzt. Daß die beiden ersteren Körper, außer Ruß, zur Verfertigung des Salmiaks wesentlich nöthig seien, versicherte auch der Jesuit Sicard, der erste Europäer, welcher die egyptische Salmiakfabrikation genauer beschrieb (1716). Der französische Consul zu Cairo, Lemere, berichtete hingegen in einem an die Pariser Akademie gerichteten Briefe (1719), dieses Salz werde nur aus dem Ruß von verbranntem Kameelmiste, ohne Zusatz, sublimirt. Dies bestätigten auch die Angaben aller folgenden Reisenden, und Duhamel zeigte noch außerdem 1736, daß der Zusatz von Kochsalz nicht nöthig sei, indem er selbst aus egyptischem Ruß Salmiak sublimirte.

Leonhard Thurneysser meldet in seiner Magna alchymia (1583), mit seiner gewöhnlichen Lügenhaftigkeit, schon im Jahre 834 habe ein geschickter Bergmann Hans von der Zeit, aus dem Dörfchen Charras in Tyrol, Salmiak bereitet (auch sei derselbe, als geschickter Chemiker, 361 Jahre alt geworden). Erst in dem 17. Jahrhundert finden sich sicherere Nachrichten, welche auf das Bestehen von Salmiakfabriken in Europa hindeuten. N. Lemery sagt in seinem Cours de Chymie (1675): L'artificiel (sel-armoniac) se fait à Venise et en plusieurs autres lieux avec cinq parties d'urine, une partie de sel marin, et demy partie de suye de cheminée — — — on en fait sublimer un sel. Boyle sagt in seinen Memoirs for the natural History of human Blood (1684); Though the sal-armoniac that is made in the East, may consist in great part of camel's urine, yet, that, which is made in Europe and is commonly sold in our shops, is made of man's urine; doch scheint damals in England noch nicht Salmiak fabrikmäßig dargestellt worden zu sein, denn in einer andern Schrift A new frigorific experiment sagt Boyle: Sal armoniac might be made much cheaper, if instead of fetching it beyond sea our country-men made it at home; which it may easily be, and I am ready to give you the receipt, which is no great secret. — Die älteste Salmiakfabrik in Großbritanien soll die von Dovin und Hutton zu Edinburg 1756 errichtete sein; die erste in Deutschland legten die Gebrüder Gravenhorst zu Braunschweig 1759, die erste in Frankreich Baumé zu Paris um 1770 an.

Salmiak. Constitution.

Man bediente sich des Salmiaks in der Medicin, der Chemie und der Technik (seines Nutzens bei dem Verzinnen erwähnt Agricola) lange, ohne über seine chemische Constitution und etwaigen Bestandtheile eine Ansicht auszusprechen. Am frühsten findet man etwas Derartiges bei dem Italiener Johann Baptista Porta (geboren 1537, gestorben 1615) in seiner Magia naturalis (1567). Dieser beobachtete in Europa wohl am ersten das Vorkommen des Salmiaks an Vulcanen, und meinte, wegen des zugleich aufsteigenden Schwefeldampfes, das Salz sei eine Art verdichteten Schwefeldampfes. Fumus sulphuris in salem ammoniacum congelatur, ut in Phlegraeis montibus excerpsimus, et in salem coëgimus, nil ab orientali differentem, et sic ammoniacus sal, qui hucusque ignotus delituit, nostris regionibus habetur, scilicet sulphuris sal. — — Excerpsimus enim ora, ex quibus sulphuris fumus exhalabat, in aquam calidam dissolvimus, et per pendentem liciniam purgavimus; mox aquam in auram solvendo salem habuimus ascendentem et nil (ut spero) ab ammoniaco diversum. Richtiger bemerkte Angelus Sala in seiner Synopsis aphorismorum chymiatricorum (1620), daß durch die Vermischung von Salzsäure und flüchtigem Alkali ein dem Salmiak vollkommen gleiches Salz entsteht. Analytisch bewies auch Glauber (1648, vergl. II. Theil, Seite 293 und 345) die Zusammensetzung des Salmiaks; analytisch und synthetisch dann auch Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666). Boyle kannte die Bestandtheile dieses Salzes gleichfalls; in seinem Tractat de cosmicarum rerum qualitatibus (1671) gab er Salzsäure und flüchtiges Alkali dafür an, und schon in seinem Chemista scepticus (1661) zeigte er, daß diese Bestandtheile in dem Salmiak noch unzerstört enthalten sind, was man daraus sehen könne, daß sich durch Destillation dieses Salzes mit Kali das flüchtige Alkali wieder hervorbringen lasse. So war die qualitative Zusammensetzung des Salmiaks erkannt; aber über die quantitative hatte man noch sehr unrichtige Meinungen, die dadurch hervorgebracht wurden, daß man keinen Unterschied zwischen ätzendem und mildem flüchtigen Laugensalze machte. So berichtete C. J. Geoffroy der Pariser Akademie 1720, er habe aus Einem Pfund Salmiak 13 Unzen 5 Quentchen flüchtiges Alkali erhalten; doch glaube er noch etwas verloren zu haben, und der Salmiak bestehe wahrscheinlich im Pfunde aus 15 Unzen flüchtiges Laugensalz auf 1 Unze Säure. Erst gegen das Ende des 18. Jahrhunderts, wo die quantitative Analyse an der Stöchiometrie einen Anhaltspunkt

fand, lernte man das Zusammensetzungsverhältniß des Salmiaks genauer kennen.

Ammoniak.

Von dem Salmiak hauptsächlich ging die Bereitung und das Studium des Ammoniaks aus; doch sind die frühesten Versuche mit diesem Alkali an solchem angestellt worden, das in anderer Weise dargestellt war. Wir wollen jetzt die Geschichte dieses Körpers zusammenhängend betrachten.

Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

Während fast des ganzen Zeitraumes, durch welchen hindurch wir die Erkenntniß des Ammoniaks zu verfolgen haben, wird das ätzende flüchtige Laugensalz von dem milden nicht unterschieden. Das letztere scheint am ersten dargestellt worden zu sein; am frühesten, so viel ich weiß, im 13. Jahrhundert. Ich kenne aus den Schriften der Araber keine Stelle, welche auf eine Kenntniß des kohlensauren oder ätzenden Ammoniaks schließen lassen könnte. Geber's Testamentum handelt zwar de salibus animalium, piscium, volatilium, vegetabilium et aliorum, und man könnte hiernach versucht sein, zu glauben, er habe auch das flüchtige Laugensalz bemerken müssen, da er alle Salze durch Verbrennung, und zum Theil in geschlossenen Gefäßen, darstellen läßt, allein er berücksichtigt nur das Auflösliche in der Asche, nur das fixe Salz. Ex omnibus rebus, beginnt jene Schrift, etiam ex animalibus, piscibus et volatilibus, potest fieri sal, ipsis combustis et in cinerem redactis, fixum; eo modo, quo fit sal de cineribus lignorum vel de calce lapidis. Auch hat das thierische Salz des Geber nicht die Eigenschaften des flüchtigen Alkali's, sondern sehr wunderbare; z. B. scias, quod Sal totius talpae combustae congelat Mercurium, et Venerem convertit in Solem, et Martem in Lunam. — Die erste unzweifelhafte Erwähnung des fraglichen Körpers findet man bei Raymund Lull im 13. Jahrhundert; in seinen Experimentis lehrt ihn dieser mit vieler Feierlichkeit aus gefaultem Harne darstellen. Accipe in nomine Domini urinam puerorum, qui ab octavo anno in duodecimum ultra non evadant; quam urinam ex ipsis pueris mane ex lecto surgentibus collige, cujus magnam quantitatem te habere oportet, quae vase vitreo putrefacienda est quam optime. Der gefaulte Harn wird dann destillirt, und diese Operation mit dem zuerst Uebergehenden mehrmals wiederholt, wobei stets alle Fugen des Destillationsapparats gut verklebt sein sollen. Zuletzt sublimirt ein Salz, worauf bei der Wahl der Destillirgeräthschaft Rücksicht genommen werden muß. Hoc tamen adverte, fili, ut rostrum

alembici sit amplum et patens, ne sal ex cucurbita emergens ac sublimans obstruat os rostri ipsius alembici, cum in recipientem emanabit; quod si fieret, rumperentur vasa, ut antea quoque nobis accidit. Lull bemerkte die große Flüchtigkeit dieses Salzes: Salem transactum cum cautela evacuabis, ac vase vitreo servabis quam optime occlusum, quod sal erit volatile; auch scheint er seine Einwirkung auf den Geruchssinn erprobt zu haben, denn er warnt: Cave tibi a fumis, cum vas aperueris; sunt enim potentissimi. Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

Das so gewonnene flüchtige Alkali wurde von den Alchemisten vielfach angewandt; Johann von Rocquetaillade (in der Mitte des 14. Jahrhunderts) spricht in seinem Liber lucis von einer Substanz, welche aus thierischen Substanzen in verschlossenen Gefäßen durch Feuer bereitet werden und zur Niederschlagung metallischer Substanzen dienen soll (vgl. Theil II., Seite 228); es scheint dieses flüchtiges Laugensalz gewesen zu sein, allein die Angaben sind zu unbestimmt, als daß sie einer genauern Mittheilung werth wären. Isaac Hollandus kannte den Harngeist, und beschrieb ihn in seinem Tractat de spiritu urinae. Eine wesentliche Verbesserung in der Bereitung des flüchtigen Alkali's gab Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert an, indem er es aus Salmiak darstellen lehrte. Basilius meint, der spiritus salis urinae entstehe in dem Menschen aus Wein, welcher in dem Körper zu Harn werde, der solchen spiritus halte; in einem Anhange zu seinen »Schlußreden« — dessen Aechtheit zwar bestritten wird, jedoch wahrscheinlich ist, — sagt er nun: »der spiritus salis urinae nimmt langes Wesen zu bereiten; dieser Proceß ist aber was leichter und näher aus dem Salz von Armenia, denn daselbst der beste Wein getrunken und des Menschen Blut dazu genommen wird. Nun nimm sauberen schönen Armenischen Salarmoniac ohne alles Sublimiren, thue ihn in einen Kolben, gieße ein Oleum tartari« (kohlensaures Kali) »darauf, daß es wie ein Muß oder Brei werde, vermachs bald, dafür thue auch eine große Vorlag, so legt sich alsbald der Spiritus salis urinae im Helm an krystallisch.« Diese Bereitung des flüchtigen Alkali's aus Salmiak scheint lange Zeit wenig bekannt geworden zu sein; Angelus Sala (vgl. S. 241) zeigte, daß in dem Salmiak flüchtiges Harnsalz enthalten ist, ohne es aus dem erstern wieder darzustellen; er zuerst machte indeß darauf aufmerksam, daß der Harngeist die Säuren sättigt. Auch van Helmont redet nur von dem flüchtigen Salze aus Harn oder Blut oder anderen thierischen Stoffen, und

Bekanntwerden u. Darstellung des flüchtigen Alkali's.

glaubte zudem einen Unterschied hinsichtlich der medicinischen Wirkung zu finden, je nachdem das Laugensalz aus der einen oder der andern dieser Substanzen bereitet sei. Glauber betrachtete dagegen in seinen Furnis novis philosophicis (1648) den Spiritus aus dem Urin als identisch mit dem aus Salmiak, zog aber die Bereitung aus dem letztern, der Kürze wegen, vor (vgl. Theil II. Seite 293 und 345); auch Tachenius behauptete in seinem Hippocrates chimicus (1666), das flüchtige Laugensalz sei gleich, woher es auch gewonnen werde, und empfahl als das reinste das aus Salmiak mit kohlensaurem Kali bereitete. — Der Darstellung aus Blut oder Urin mit einem Zusatze von Potasche gedenkt Mayow in seinem Tractat de respiratione (1669). Boyle bereitete es aus verschiedenen thierischen Stoffen, welche er mit oder ohne Zusatz von Potasche oder Kalk destillirte; auch aus Salmiak.

Diese Angaben darüber, wie man das kohlensaure Ammoniak darstellen lernte, sind hinreichend. Doch erhielt sich noch längere Zeit die Ansicht, daß das aus verschiedenen Substanzen gewonnene flüchtige Alkali sehr verschiedene medicinische Eigenschaften habe. So verkaufte man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts englische Tropfen um theures Geld, welche aus flüchtigem Alkali und einem ätherischen Oele bestanden. Der Engländer Lister theilte darüber 1700 mit, das erstere werde aus Seide destillirt, der Franzose Biet gab aber 1713 an, man erhalte es, indem man fünf Pfunde Hirnschädel eines gehängten oder sonst unnatürlich gestorbenen Menschen mit je zwei Pfund getrockneter Vipern, Hirschhorn und Elfenbein destillire. Als die Zeit, von wo an richtigere Ansichten über diesen Gegenstand allgemeiner wurden, kann man 1758 setzen, wo Robert Dossie in seiner Schrift »the Laboratory laid open« nachdrücklich behauptete, alle thierischen Theile geben ein gleich gutes flüchtiges Salz.

Benennungen.

Was die Benennungen des flüchtigen Laugensalzes angeht, so heißt es im 13. Jahrhundert bei Raymund Lull Mercurius oder spiritus animalis, im 14. bei Isaac Hollandus spiritus urinae, im 15. bei Basilius Valentinus Uringeist oder spiritus salis urinae. Auch in dem 16. Jahrhundert wird der letztere Name meist gebraucht; noch im 17. bedient sich van Helmont der Bezeichnungen spiritus salis lotii oder cruoris. Glauber sagt spiritus urinae, aber auch spiritus volatilis salis armoniaci. Der letztere Name wurde bald in Alcali volatile salis ammoniaci verwandelt, und dann von Bergman (1782) und den französischen Antiphlogistikern zu Ammoniacum abgekürzt.

Eine Erwähnung des Aetzammoniaks vor dem 17. Jahrhundert ist mir nicht bekannt. Basilius Valentinus behandelte zwar Kalk mit Salmiak, sagt aber nichts von dem aufsteigenden Dunste. Boyle beschreibt in seiner Natural history of human blood (1684) mehrere Darstellungen des flüchtigen Laugensalzes aus thierischen Stoffen bei Zusatz von Kalk; er bemerkte einen Unterschied zwischen der so sich ergebenden Substanz und der ohne Zusatz von Kalk oder durch Beifügung von Potasche erhaltenen, was die Gerinnung mit Weingeist angeht, ohne indeß zu einem andern Schlusse zu kommen, als daß das flüchtige Laugensalz manchmal mit Weingeist gerinne, manchmal nicht. Dieses Gerinnen hatte Raymund Lull zuerst wahrgenommen; er sagt in der vorhin (Seite 242) angeführten Schrift: Hic etiam spiritus (animalis) habet proprietatem congelandi spiritus vegetabiles vel aquam vitae perfecte rectificatam. Nam eam in salem convertit, qui plurimas proprietates et virtutes excellentissimas habet. Nachher beschrieb es wieder van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi: miscui spiritum urinae, aquae vitae deflegmatae, atque in momento ambo simul in offam albam coagulata sunt. Van Helmont betrachtete diese Gerinnung als einen sehr wichtigen Anhaltspunkt zur Erklärung, wie die Harnsteine entstehen; von ihm hat das dabei niederfallende Salz den Namen Offa Helmontii. Ammoniak.

Boyle fand also, daß nicht jedes flüchtige Laugensalz diese Gerinnung zeigt, auch daß nicht jedes mit Säuren aufbraust; doch unterschied er flüchtiges Laugensalz von diesen Eigenschaften nicht von anderem. Ebenso werden in N. Lemery's Cours de Chymie (1675) die Producte von der Destillation des Salmiaks mit Aetzkalk oder mit Potasche nicht unterschieden. Zuerst machte auf das kaustische Ammoniak Kunkel in seinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) in der Art aufmerksam, daß er es mit der Aetzlauge verglich und auf einen Gegensatz zu dem milden Alkali hinwies. Nachher verbindet sich das Studium des kaustischen Ammoniaks mit dem der kaustischen Alkalien überhaupt, worüber wir bereits oben (Seite 27 ff.) berichtet haben, und mit der Untersuchung des Ammoniakgases.

Ehe wir die Darstellung des letztern Körpers und die Ansichten über seine Constitution betrachten, wollen wir hier noch Einiges über die Reactionen der Ammoniakflüssigkeit anführen.

Lange Zeit wurde das flüchtige Laugensalz hinsichtlich seiner Reactionen von dem fixen nicht unterschieden; daß beide den Quecksilbersublimat mit Reactionen.

Ammoniak. Reactionen.

verschiedener Farbe präcipitiren, erwähnte zuerst Tachenius in seinem Hippocrates chimicus (1666); nachher machte Boyle in mehreren seiner Abhandlungen wieder darauf aufmerksam. — Der weißen Nebel, durch welche sich das Ammoniak zu erkennen giebt, wenn man eine Säure nahe bringt, erwähnt zuerst Kunkel in seinen Anmerkungen von den Principiis chymicis (1677); omne acidum applicatum spiritui volatili, constituit fumum, sagt er. Auf dieselbe Erscheinung machten dann Boyle in seiner Natural history of human blood (1684), St. F. Geoffroy (1713), Fr. Hoffmann (1722) u. A. wieder aufmerksam.

Vorkommen und Bildung.

Zu dem schon im Vorhergehenden über das Vorkommen und die Bildung des flüchtigen Laugensalzes Mitgetheilten ist noch Folgendes nachzutragen. Das Vorkommen desselben in Pflanzen nahm zuerst Sylvius de le Boë am Löffelkraut u. a. wahr; daß Eisenrost, der sich langsam aus feuchter Eisenfeile bildet, solches enthält, fand zuerst Bourdelin 1683.

Entdeckung des Ammoniakgases.

Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks (1727), daß Salmiak und Kalk, in einer mit Wasser gesperrten pneumatischen Geräthschaft erhitzt, nicht nur keine Luft entwickeln, sondern daß nachher eine beträchtliche Menge Wasser in den Apparat eindringt. Priestley machte denselben Versuch, nahm das Queckſilber als sperrende Flüssigkeit, und entdeckte das Ammoniakgas. Er beschrieb es zuerst 1774 in seinen Experiments and Observations on different Kinds of Air, und nannte es alcaline air.

Constitution.

Ueber die Constitution des flüchtigen Laugensalzes wurde lange nichts Bestimmtes geäußert. Noch im 17. Jahrhundert glaubten mehrere Chemiker, es sei nur eine Abart des fixen Alkali's, und könne aus diesem dargestellt werden; so wollte Cadet 1763 aus fixem Alkali durch Destillation mit salpetersaurem Queckſilber und Weingeist flüchtiges hervorgebracht haben, und Macquer spricht in seinem Dictionnaire de Chymie noch 1778 ganz bestimmt aus, diese Verwandlung trete bei der Destillation des fixen Alkali's mit fetten Materien ein.

Nach der Entdeckung des Ammoniakgases sah man ein, daß jede Ansicht über die Constitution des flüchtigen Laugensalzes sich auf die Untersuchung dieses Gases stützen müsse (wie dieses Macquer zuerst richtig bemerkte), und die Bestandtheile desselben wurden jetzt bald erkannt. Priestley bemerkte schon, bald nachdem er dieses Gas zuerst dargestellt hatte, daß es unter dem Einflusse fortgesetzt hindurchschlagender elektrischer Funken sein Volum bedeutend vergrößert, und daß dabei ein brennbares Gas auftritt.

Ammoniak. Constitution.

Scheele sprach 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer die Ansicht aus, das flüchtige Alkali bestehe aus Stickstoff und Phlogiston, wie er durch die Untersuchung des Knallgoldes gefunden zu haben glaubte, wo die Explosion auf der Verbindung des Phlogistons aus dem flüchtigen Alkali mit dem Sauerstoff der Wärme und auf dem Freiwerden des Stickgases beruhe. So viel ging mit Sicherheit aus Scheele's Versuchen hervor, daß Stickgas in dem Ammoniak enthalten ist; daß Phlogiston in großer Menge im Wasserstoffgas enthalten sei, glaubte er zwar, allein er hielt beide doch nicht für identische Körper. Die wahre Zusammensetzung des flüchtigen Alkali's bewies Berthollet 1785, indem er die von Priestley gemachte Entdeckung weiter verfolgte. Er zeigte, daß die von diesem beobachtete Volumsvergrößerung durch Elektricität auf einer Zerlegung des Ammoniakgases in seine Bestandtheile beruht; er bestimmte diese qualitativ und quantitativ, und glaubte in dem zersetzten Gasgemenge 0,725 Volumtheile Wasserstoff auf 0,275 Stickstoff (richtig 0,75 auf 0,25), oder 0,193 Gewichtstheile Wasserstoff auf 0,807 Stickstoff (richtig 0,177 auf 0,823) zu finden. Diese Entdeckung wurde bestätigt und die Zahlenresultate verbessert in England durch Austin (1788), H. Davy (1800) und W. Henry (1809), in Frankreich durch Amédée Berthollet (1808).

Die Arbeiten der letzteren beiden Gelehrten hatten ein besonderes Interesse, weil zu der Zeit, wo sie angestellt wurden, die bisher nicht in Zweifel gezogenen Ansichten über die Zusammensetzung des Ammoniaks plötzlich bestritten wurden. Der ältere Berthollet hatte ebenso wenig, wie die zunächst nach ihm das Ammoniak untersuchenden Chemiker, Sauerstoff in seiner Zusammensetzung gefunden; H. Davy aber, welcher gegen das Ende des Jahrs 1807 den Sauerstoffgehalt der fixen Alkalien entdeckte, kündigte damals zugleich an, das Ammoniakgas enthalte gleichfalls Sauerstoff. Zu diesem Schlusse kam er durch Versuche, wonach Eisen in Ammoniakgas erhitzt sich oxydire und Kohlensäure bilde. Amédée Berthollet widerlegte dies im Frühjahre 1808 (ebenso Henry 1809). Da entdeckte Seebeck *)

*) Thomas Johann Seebeck war zu Reval 1770 geboren. Er studirte Medicin zu Berlin und Göttingen, privatisirte seit 1795 zu Baireuth, seit 1802 zu Jena und seit 1812 zu Nürnberg, und folgte 1818 einem Rufe als Akademiker nach Berlin, wo er 1831 starb. Seine hauptsächlichsten Arbeiten waren der Physik zugewandt, wo er namentlich für die Optik wichtige Erfahrungen gemacht und die Thermoelektricität 1821 entdeckt hat.

Ammoniak. Constitution.

in Jena (im Anfange des Jahres 1808), daß ein Ammoniaksalz, und gleichzeitig Berzelius und Pontin in Stockholm (im Mai), daß wässeriges Ammoniak mit Quecksilber in Berührung unter dem Einflusse der galvanischen Elektricität ein eigenthümliches Amalgam bildet. Auf die Mittheilung hin, welche Berzelius hiervon an H. Davy machte, wiederholte dieser den Versuch, und stellte aus Ammoniaksalzen mittelst des Galvanismus und zuerst mittelst Kaliums Amalgam dar (Juni 1808). Berzelius und Davy schlossen, daß das Ammoniak, wie die anderen Alkalien, hierbei reducirt werde, und also Sauerstoff enthalte; Davy hauptsächlich auch deßhalb, weil das neue Metall im Amalgam Sauerstoff absorbire, wenn es sich in Ammoniak verwandle; er erhielt zwar bei der Destillation des Amalgams bei Abschluß der Luft stets Ammoniak und Wasserstoff, was er aber davon ableitete, daß eine geringe Menge Feuchtigkeit in dem Apparat hierbei zersetzt werde. Gay-Lussac und Thénard wiederholten (September 1809) gleichfalls diese Versuche, und sprachen sich bestimmt dafür aus, daß die Metallisirung des Ammoniaks nicht auf einer Desoxydation, sondern auf einer Verbindung mit Wasserstoff beruhe. Es ist interessant, wie richtige Wahrnehmungen auf beiden Seiten zu unrichtigen Schlüssen verleiteten; Davy hatte richtig erkannt, daß das Kali durch Reduction zu einem amalgamirbaren Metalle wird, und trug diese Ansicht auch auf das Ammoniak über. Gay-Lussac und Thénard erkannten, daß das Ammoniak bei der Amalgambildung Wasserstoff aufnimmt, und sahen hierin eine Stütze für die Ansicht, auch das Kali verbinde sich bei der Metallisirung mit Wasserstoff. — Gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansichten über das Ammonium-Amalgam replicirten Davy und Berzelius; Letzterer berief sich hauptsächlich auf die Analogie des Ammoniaks mit Kali und Natron, und schrieb gleichfalls die Wasserstoffentwicklung bei der Zersetzung des Amalgams der Zerlegung von Wasser zu.

Mehrere Aufsätze über diesen Gegenstand wurden von den verschiedenen Seiten gewechselt, ohne daß sogleich eine Vereinigung erfolgt wäre. Begnügen wir uns hier, die haupsächlichsten der Ansichten kurz anzugeben, welche Berzelius und Davy über die Natur des Ammoniaks damals aufstellten. H. Davy äußerte schon 1809, möglicher Weise könne der Wasserstoff das erste, das Ammoniak das zweite und der Stickstoff das dritte Oxyd desselben Metalls sein. Berzelius stellte 1810 die Ansicht auf, daß in dem Ammoniak gegen 50 Procent Sauerstoff enthalten sein müßten, wobei er sich

Ammoniak. Constitution.

auf das damals entdeckte Gesetz über das constante Verhältniß des Sauerstoffs der Säure zu dem der Basis in neutralen Salzen stützte. Und da die Analyse das Ammoniak nur in Stickgas und Wasserstoffgas zerlegt, so nahm er an, in diesen sei Sauerstoffgas enthalten; 100 Gewichtstheile eines gewissen metallischen Körpers, des Ammoniums, sollten mit 11,035 Gewichtstheilen Sauerstoff den Wasserstoff, mit der 8fachen Menge das Ammoniak, mit der 12fachen Menge den Stickstoff, mit der 24fachen Menge das Stickoxydul u. s. f. bilden. Später schrieb Berzelius, die chemische Einfachheit des Wasserstoffs zugestehend, dem Ammoniak in der Art einen Sauerstoffgehalt zu, daß er den Stickstoff als ein Oxyd eines hypothetischen Körpers, des Nitricums, betrachtete. Hiernach bestände der Stickstoff aus gleichen Aequivalenten Nitricum und Sauerstoff, und das Ammoniak, in welchem die Elemente des Stickstoffs mit Wasserstoff vereinigt sind, enthielte also Sauerstoff in demselben Verhältniß, wie die anderen Basen. Diese Hypothese legte Berzelius namentlich noch 1819 in seiner Berechnung der chemischen Proportionen der Ammoniakverbindungen zu Grunde, trat indeß zuletzt, noch um 1820, der inzwischen zur herrschenden gewordenen Ansicht bei, wonach der Stickstoff einfach und das Ammoniak also sauerstofffrei ist, und suchte nun die Analogie des Ammoniaks mit den anderen Alkalien auf die Grundlage hin durchzuführen, daß in den Verbindungen des erstern mit Sauerstoffsäuren stets Wasser enthalten sei, was er so erklärte, daß das Ammoniak mit dem Wasserstoff des Wassers eine metallähnliche Verbindung bilde, die durch den Sauerstoff des Wassers zu einem Oxyd werde.

Diese Erklärung ist bekannt, ebenso daß die metallähnliche Verbindung des Ammoniaks mit dem Wasserstoff jetzt als Ammonium bezeichnet wird. Hier ist nur noch zu erwähnen, daß jene Erklärung schon vorher angedeutet, und daß der Name Ammonium früher in ganz anderem Sinne gebraucht wurde, indem man zwar stets darunter den im Ammoniumamalgame mit Quecksilber verbundenen Körper verstand, aber dem Worte den Begriff sehr verschiedenartiger Zusammensetzungen unterlegte. Aus dem Vorhergehenden geht schon hervor, daß Ammonium 1808 bei Davy desoxydirtes Ammoniak bedeutete, und ebenso bei Berzelius 1810 und in den zunächst folgenden Jahren, wie denn in seiner ersten Abhandlung über die chemische Nomenclatur das Ammonium als Radical des Wasserstoffs und des Stickstoffs genannt wird. — Die Idee, daß das Ammoniak mit Wasser verbun-

Ammoniak. Constitution.

den als das Oxyd eines metallähnlichen Körpers zu betrachten sei, stellte Ampère 1816 auf; er meinte richtig, das Ammoniak sei den anderen Alkalien vergleichbar, wenn sich 1 Volum des ersteren Gases mit ½ Volum Wasserdampf (1 Aequivalent Ammoniak mit 1 Aequivalent Wasser) vereinigt habe. Hiergegen schien zu streiten, daß Mitscherlich 1820 angab, 1 Aequivalent Kali werde in isomorphen Salzen durch 1 Aequivalent Ammoniak vertreten, wenn dieses mit 2 Aequivalenten Wasser verbunden sei, was sich indeß bald berichtigte.

Salpetersaures u. schwefelsaures Ammoniak.

Die neueren Ansichten über die Constitution des Ammoniaks, ebenso die der Gegenwart ganz angehörigen Untersuchungen über die sogenannten wasserfreien Ammoniaksalze, können hier nicht besprochen werden. Hinsichtlich der anderen Ammoniaksalze erwähne ich hier noch kurz des schwefelsauren und salpetersauren Ammoniaks; das erstere finde ich zuerst von Libavius gekannt; in seiner Alchymia (1595) meint dieser, (unreines) Vitriolöl gebe bei dem Abdampfen Krystalle, und setzt hinzu: Compendiosior ratio est per spiritum urinae. Hic enim affusus oleo vitrioli, id figit in crystallos vel etiam pulverem, instar alcali. Nachher beschrieb wieder dieses Salz, und zuerst das salpetersaure Ammoniak, Glauber (in seiner Pharmacopoea spagyrica, 1667, und den Nachträgen dazu). Von ihm hieß das erstere Salz noch lange Sal ammoniacum secretum Glauberi; das letztere wurde als Nitrum flammans bezeichnet. Glauber bereitete beide Salze durch Vermischung der Säuren mit flüchtigem Alkali. Das schwefelsaure Salz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu einem viel gebrauchten Arzneimittel, und man gab damals noch andere Bereitungsweisen dafür an, so z. B. schwefelsaure Metallsalze durch Ammoniak zu zersetzen und die Flüssigkeit abzudampfen, welche Vorschrift sich bald nach Glauber's Entdeckung des Salzes in mehreren Arzneibüchern findet. —

Schwefelammonium.

Die verschiedenen Verbindungen von Schwefel mit Ammonium sind erst seit Kurzem bekannt; ich will hier nur die Angaben aus älterer Zeit zusammenstellen, welche auf die Darstellung und Eigenschaften hierher gehöriger Präparate gehen. Die Bereitung solcher Verbindungen läßt sich bis in das 15. Jahrhundert zurück verfolgen. Basilius Valentinus spricht bereits mehrmals von der Destillation des Schwefels mit Kalk und Salmiak. In der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Ein blutroth Oel wird aus Spießglas, lebendigem Kalk, Salarmoniaco und gemeinem Schwefel gemacht«, und in den Schlußreden:

„Vom grauen (Schwefel-) Pulver und calce viva ana ein Pfund, Salmiak den vierdten Theil darunter gerieben, giebt ein herrlich roth Oel, das da figirt und gradirt.“ Nach Basilius ist dieses Oel auch gut zum Tingiren der Metalle; ob er damit eine Metallverwandlung oder Metallfärbung gemeint hat, lasse ich dahingestellt sein. Im Anfange des 17. Jahrhunderts kannte dieselbe Bereitungsmethode Beguin, welcher ihrer in seinem Tirocinium chymicum (erschien zuerst 1608) erwähnt; er nannte das entstehende Product oleum sulphuris, von Anderen wurde es nach ihm spiritus fumans sulphuratus oder spiritus sulphuris volatilis Beguini genannt. Dieses Schwefelpräparat kannten auch van Helmont und Boyle; der Letztere erwähnt in seinen Experiments and Considerations touching colours (1663) der Dämpfe, welche dasselbe ausstößt, und welche Blei- und Silberlösungen schwärzen. — Boyle bezeichnete diesen Körper als a volatile tincture of sulphur; von den späteren Chemikern wurde derselbe nach Boyle auch spiritus fumans Boylei genannt. Fr. Hoffmann wandte das Präparat häufiger arzneilich an; von ihm trug es auch den Namen (besonders wenn es mit Weingeist versetzt war) tinctura sulphuris volatilis Fr. Hoffmanni. Hoffmann wußte auch (Observationum physico-chymicarum L. III, 1722), daß es mit Quecksilber auf nassem Wege Zinnober bildet. Schwefelammonium.

Der Auflösung der Schwefelblumen in starkem Aetzammoniak erwähnt Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732). Wegen der Aehnlichkeit der Wirkungen, welche dieses Präparat und die gemeine Schwefelleber auf Metalllösungen äußern, wurde ersteres in dem vorigen Jahrhundert gewöhnlich als flüchtige Schwefelleber bezeichnet. Reiner stellte dasselbe durch Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit Ammoniak zuerst Kirwan dar (1786). Eine Vergleichung der so entstandenen Verbindung mit der nach der ältern Methode bereiteten und genauere Versuche über die Wirkung der erstern auf Metallsolutionen stellte Berthollet 1796 an.

Ueber andere Verbindungen des Stickstoffs, als die eben durchgegangenen, kann ich hier nicht ausführlicher handeln, da die Entdeckung derselben meist in die neuere Zeit fällt und die Berichterstattung über sie deßhalb weniger dem hier hauptsächlich vorgesteckten Zwecke dient: die Kenntnisse und Ansichten der früheren Chemiker mit den jetzigen zu vergleichen.

Waſſer; Waſſerſtoff.

Einleitung.

Quum inter omnia corpora, quae homines quotidie conspiciunt, aqua communissima habeatur omnium, eaque sensibus assiduo explorari, atque ad pleraque opera adhiberi soleat, evenit, ut putaverit unusquisque, se ejus naturam penitus perspexisse. Illi vero, qui sollicita cum cura ingenium illius intelligere sategerunt, vix invenere ullam rem, in rebus naturalibus, quae difficilius cognoscitur. So leitete Boerhave 1732 die Betrachtung des Waſſers in ſeinen Elementis chemiae ein, an der Genauigkeit der damaligen, über tauſend Jahre bereits als richtig anerkannten, Meinungen über das Waſſer zweifelnd. Und in der That hat die Chemie keinen andern Körper aufzuweiſen, hinſichtlich deſſen die Anſichten gleich lange Zeit hindurch ganz unbeſtritten waren, und doch plötzlich als irrig erkannt wurden.

Als Element galt das Waſſer ſeit den älteſten Zeiten bis vor wenigen Jahren; kaum vierzig Jahre ſind es, daß man noch die chemiſche Einfachheit des Waſſers zu vertheidigen ſuchte. In der moſaiſchen Schöpfungsgeſchichte wird des Waſſers als einer der erſten Stoffe, die geſchaffen wurden, erwähnt; bei den Indiern und Aegyptern wird in früheſter Zeit bereits das Waſſer als der Grundſtoff aller oder der meiſten anderen Körper angeſehen; bei den Griechen vertheidigte Thales (um 600 vor Chr.) die Anſicht, das Waſſer ſei das einzige wahre Element, nur aus ihm haben ſich alle anderen Körper gebildet, die Pflanzen und die Thiere verdanken ihm ihre Entſtehung. Als eins der Elemente wurde das Waſſer auch von Ariſtoteles angeſehen, und während mehr als tauſend Jahren herrſchte dieſe Lehre. Nichts über allmälige Bekanntwerdung dieſes Körpers haben wir alſo zu berichten, ehe wir zu der Unterſuchung übergehen, wie man

die Zusammengesetztheit des Wassers erkannte (die Unterscheidung und Untersuchung der Mineralwasser haben wir schon im II. Theil, Seite 50 ff. besprochen); wohl aber ist hier Einiges noch vorauszuschicken, was die lange behauptete Verwandlung des Wassers in andere als elementare betrachtete Stoffe angeht.

Verwandlung des Wassers in Erde.

Zweierlei Ansichten wurden hier lange geltend zu machen gesucht: das Wasser könne sich in gemeine Luft verwandeln, und: es könne zu Erde werden. — Ueber die erstere dieser Ansichten haben wir bereits im Vorhergehenden, Seite 188 f., berichtet, über die letztere ist hier vollständiger zu handeln.

Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei.

Die Philosophen der frühesten Zeit, an deren Ansichten wir eben erinnerten, nahmen bereits an, aus dem Wasser könne sich durch Verdichtung erdige (feste) Materie bilden. Als ein aus Wasser gebildeter Körper solcher Art wird bald der Bergkrystall genannt. Diodor (um 30 v. Chr.) äußert sich schon, der Bergkrystall entstehe aus dem reinsten Wasser, nicht durch Kälte, sondern durch die Einwirkung himmlischen Feuers. Auf eine solche Ansicht über die Entstehung dieses Steins aus Wasser deutet auch der Name κρύσταλλος (Eis) hin, mit welchem ihn die Griechen belegten. Doch wird bald auch die mit dieser Benennung mehr übereinstimmende Meinung ausgesprochen, der Krystall entstehe aus dem Wasser nicht durch Wärme, sondern durch lange andauernde Kälte. So sagt Plinius, nachdem er von festen Körpern gesprochen hat, welche seiner Meinung nach aus Feuchtigkeit durch Wärme entstanden sind: Contraria huic causa crystallum facit, gelu vehementiore concreto. Non aliubi certe reperitur quam ubi maxime hibernae nives rigent, glaciemque esse certum est; unde et nomen Graeci dedere. Ebenso äußert sich der jüngere Seneca und mehrere Andere jener Zeit, und dieselbe Ansicht berichtet uns Isidorus aus dem 7. Jahrhundert. Agricola im 16. Jahrhundert bekämpfte erst diesen Irrthum; in seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum meint er, wenn der Krystall auf diese Art aus Wasser entstehe, so müsse er leichter sein als Wasser, wie ja auch das Eis auf diesem schwimme; und er bestreitet allgemein, daß aus reinem Wasser ohne einen Zusatz irgendwie eine steinige Materie entstehen könne: Satis intelligimus, ex sola aqua non gigni lapidem ullum. Und im 17. Jahrhundert meint Becher in seiner Physica subterranea (1669): Falsum

Ansicht, daß der Quarz verwandeltes Wasser sei.

est, ex glacie crystallos generari, quandoquidem etiam in locis generentur, ubi nec magna nec continua glacies observatur.

Die Ansicht, daß das Wasser sich durch Kälte zu steinigen oder erdigen Körpern verdichten lasse, kommt seit jener Zeit seltener vor, und die Gelehrten, welche noch den Quarz für irgendwie krystallisirtes reines Wasser halten (Boyle, Bartholin, Henkel, Leibnitz u. A. thaten es noch), äußern sich nicht genau, wie ihrer Meinung nach diese Umwandlung vor sich ging. Dagegen gewinnen andere Ideen über eine solche Verwandlung des Wassers Bestand; es wird behauptet, das Wasser lasse sich durch gewisse chemische Mittel zu Stein machen, oder es werde durch Wärme zu Erde, oder durch die Lebenskraft der Vegetabilien.

Ueber die alchemistische Verwandlung des Wassers zu Stein.

Ueber die geheime chemische Verwandlung des Wassers in Stein, deren nur einige alchemistische Schwärmer erwähnen, habe ich hier nur wenig anzugeben. Im 17. Jahrhundert glaubten viele Alchemisten daran; Joh. Chr. Orschall, ein hessischer Bergbeamter, welcher 1684 eine Schrift über den Cassius'schen Goldpurpur unter dem Titel Sol sine veste schrieb, erzählt darin eine solche Transmutation, die um's Jahr 1672 in Hamburg vorgekommen sei, wo ein unbekannter Mensch vor einer ansehnlichen Gesellschaft in einem Wirthshause ein Glas Brunnenwasser durch Zusatz einer kleinen Menge einer unbekannter Substanz in harten Krystall verwandelt habe. Noch im vorigen Jahrhundert fanden solche Geschichten Gläubige. Ein großer Apostel des Rosenkreuzerthums, Hofrath Schmid aus Jena, verwandelte 1754 vor den Augen des Apothekers Cappel in Kopenhagen ein Weinglas voll Wasser mittelst weniger Tropfen einer mitgebrachten Flüssigkeit in Krystall; das Wasser condensirte sich dabei in einen kleinern Raum und der entstehende Stein gab Funken am Stahl. Die Wahrheit dieser Geschichte glaubte Professor Kratzenstein in Kopenhagen noch 1783 und 1784 ausdrücklich verbürgen zu können.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

Verlassen wir diese Schwindeleien und gehen zu der Betrachtung über, wie sich die Ansicht entwickelte und berichtigte, das Wasser werde durch Hitze in Erde umgewandelt.

Boyle.

Man findet dies zuerst in der zweiten Hälfte des 17. Jahrhunderts ausgesprochen, fast gleichzeitig von Boyle und von Borrichius. Boyle berichtet in seinen Experiments and Observations touching the origin of qualities and forms (1664) nach eigenen und fremden Versuchen, aus einer Unze reinen Wassers lassen sich durch fortgesetztes Destilliren sechs

Drachmen einer weißen, leichten, geschmacklosen und in Wasser unlöslichen Erde gewinnen. Boyle'n schien somit die Verwandlung von Wasser in Erde ziemlich erwiesen; doch äußerte er noch Zweifel, die er nicht wohl heben konnte, weil ihm ein großer Theil der bei der langwierigen Operation erhaltenen Erde verloren gegangen war. Ein Freund hatte ihn zwar versichert, das Glasgefäß, worin man diese Verwandlung vornehme, werde dabei nicht angegriffen, aber Boyle stellte sich doch die Frage, ob wohl ein Glas, worin man so Wasser in Erde verwandle, nachher noch gerade so viel wiege, wie ein leeres, in gleicher Wärme mit dem vorigen erhaltenes; eine Frage, die er nicht selbst löste, aber durch deren Beantwortung Lavoisier hundert Jahre später den Ungrund von Boyle's Glauben darthat. Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

Bestimmtere Folgerungen, als Boyle, zog aus ähnlichen Versuchen Olaus Borrichius*); er beschreibt in seiner Schrift: Hermetis, Aegyptiorum et Chemicorum sapientia ab Hermanni Conringii animadversionibus vindicata (vergl. Theil II, Seite 247 f.), 1674 folgende Versuche: 100 Pfund Schnee-, oder Regen-, oder Hagelwasser, in gläsernen Gefäßen verdampft, verwandelten sich in eine staubige Erde, die zum Theil aus Kochsalz zu bestehen schien. Er beruft sich auch auf Erfahrungen des Oxfordischen Arztes Edmund Dickinson, welcher gefunden habe, das Wasser gebe selbst nach hundertmaliger Destillation beim Verdampfen noch Erde. Borrichius behauptete, durch immer wiederholtes Destilliren könne man Wasser ganz und gar in eine feuerfeste, unschmackhafte Erde verwandeln. Borrichius.

Diese Ansichten erhielten die Zustimmung der meisten Naturforscher; selbst Newton glaubte in seiner Optice (1701) an diese Verwandlung. Der erste, welcher sich dagegen aussprach, war Boerhave in seinen Elementis Chemiae (1732); auch er erhielt bei der Destillation von Regenwasser ein wenig Erde, leitete diese aber von dem feinen Staube ab, Boerhave.

*) Olaus Borrichius, geboren 1626 zu Borchen auf Jütland (von welchem Orte er sich Borrichius nannte), gestorben 1690 als Professor der Philologie, Poesie, Chemie und Botanik zu Kopenhagen, war ein eifriger Vertheidiger der Alchemie und suchte namentlich das hohe Alter dieser Wissenschaft eifrig und mit großer Belesenheit, aber mit wenig Kritik, nachzuweisen. Außer dem obengenannten Werke erschienen noch von ihm: Dissertatio de ortu et progressu Chemiae (1668), und (erst nach seinem Tode): Conspectus scriptorum chemicorum (1697).

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

welcher stets sich in der Atmosphäre befinde und in den Gefäßen ablagere; um je öfter man die Destillation des Wassers aus neuen Gefäßen wiederhole, um so mehr Staub bringe man so in das Wasser. Boerhave glaubt wohl, daß das Wasser bei der Vereinigung mit anderen Körpern fest werden könne, aber daß die Elemente des Wassers ohne Zusatz eines andern Körpers nur durch Destillation sich in Erde verwandeln, sei bis dahin noch durch kein zuverlässiges Experiment bewiesen.

C. J. Geoffroy.

Die unrichtigere Meinung wurde indeß durch Boerhave's Urtheil nicht unterdrückt; schon 1738 behauptete C. J. Geoffroy in den Memoiren der Pariser Akademie wieder die Verwandlung des Wassers in Erde durch Destillation. Er destillirte dasselbe Wasser zwanzigmal, und ob er gleich sich stets neuer Glasgefäße bediente, bildete sich doch bei jeder

Eller.

Operation eine neue Menge eines erdigen Residuums. — Eller suchte 1746 in den Denkschriften der Berliner Akademie zu zeigen, nicht nur durch Destillation, sondern auch durch Reiben in einem gläsernen Mörser könne das Wasser in Erde verwandelt werden. In seinen »Anmerkungen

Pott.

über verschiedene Sätze und Erfahrungen des Hrn. Eller« erklärte Pott 1756 ganz richtig diese Erde für Abgeriebenes, und führte zum Beweise an, daß sie in heftigem Feuer wieder zu Glas schmelze; Eller's Replik (1757), daß sein Mörser und seine Keule vom härtesten Glas und sehr glatt seien, auch keine Spur von Abnutzung zeigten, schien indeß damals den Meisten befriedigend. Der Glaube an eine solche Verwandlung des

Marggraf.

Wassers in Erde wurde namentlich durch Marggraf's Autorität noch bestärkt, welcher 1751 und 1756 in den Denkschriften der Berliner Akademie Versuche publicirte, wonach das reinste natürliche und selbst das destillirte Wasser bei nochmaliger Destillation Erde absetze. Hundert Berliner Quart des reinsten Regenwassers lieferten ihm hundert Gran Kalkerde nebst etlichen Gran Salz- und Salpetersäure; hundert Quart Schneewasser hinterließen sechzig Gran Kalkerde, einige Gran Salzsäure und eine schwache Spur Salpetersäure. Aus dreizehnmal destillirtem Wasser erhielt er bei jeder neuen Destillation noch Erde, um so mehr, je stärkere Hitze er angewandt hatte; die erhaltene Erde bestand zur Hälfte aus Kalkerde, zur Hälfte aus Kieselerde. Den (von Boerhave gemachten) Einwurf, diese Erde komme von dem atmosphärischen Staube, suchte Marggraf zu widerlegen, indem er das Wasser in eine mit der Retorte hermetisch verbundene Vorlage überdestillirte, wo sich doch Erde bildete; auch behauptete er,

dieſe Erde bilde ſich, wenn man nur das Waſſer in verſchloſſenen Glas- Ueber die Verwandlung des Waſſers in Erde durch Wärme.
gefäßen ſehr anhaltend ſchüttele. Marggraf meinte, dieſe Erde bilde ſich
in ähnlicher Art aus dem Waſſer, wie das Queckſilber bei dem Schütteln
und ähnlichen Operationen ein ſchwarzes Pulver abſetze. — So glaubte
auch Leidenfroſt bei ſeinen bekannten Verſuchen über das Verhalten Leidenfroſt.
des Waſſers auf erhitztem Metall (in ſeiner Dissertatio de aquae communis nonnullis qualitatibus, 1756) an eine ſolche Verwandlung, weil das Waſſer nach ſeiner Verdampfung in einem eiſernen Löffel ſtets Erde zurücklaſſe.

Daß alle ſolche Verſuche die Verwandlung des Waſſers in Erde nicht
beweiſen, ſuchte 1767 vor der Pariſer Akademie Le Roy darzuthun. Er Le Roy.
meinte, die Erde ſei nur dem Waſſer aufgelöst beigemiſcht; ohne daß ſie
bei jedesmaliger Deſtillation neu entſtehe, ſetze ſich dabei immer nur ein
Theil von ihr ab, während der größere Theil mit überdeſtillire; durch fort-
geſetzte Deſtillation könne man wohl die im Waſſer enthaltene Menge Erde
vermindern, aber nie gänzlich abſcheiden, und deßhalb ſetze ſich auch bei
noch ſo oft wiederholter Deſtillation eine kleine Menge Erde ab.

Zuerſt zeigte den wahren Urſprung dieſer Erde Lavoiſier; ſeine Lavoiſier.
Verſuche über dieſen Gegenſtand ſind in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1770 enthalten. Anſtatt das Waſſer oft wieder von Neuem zu deſtilliren, hielt es Lavoiſier längere Zeit in einem verſchloſſenen Apparat (dem Pelican der Alchemiſten) im Kochen, wo das verdampfende Waſſer ſich im obern Raume condenſirte, und ſtets wieder nach unten floß, um von Neuem zu verdampfen. Etwas über drei Pfund Waſſer ließ er hierin länger als ein Vierteljahr kochen; der Apparat hatte jetzt noch daſſelbe Gewicht, wie vorher. Das Waſſer enthielt jetzt 20,4 Gran Erde, das Glas des Gefäßes hatte hingegen um 17,4 Gran an Gewicht abgenommen. Lavoiſier, dieſe Gewichtsverſchiedenheit als einen Verſuchsfehler erkennend, ſchloß aus dieſer Beobachtung, das Waſſer werde beim Sieden in Glasgefäßen nicht in Erde verwandelt, ſondern die, welche ſich nach dieſer Operation darin finde, rühre von einer Auflöſung des Glaſes her.

Dieſer Schluß wurde indeß nicht von allen Chemikern als richtig an- Demachy.
erkannt. Demachy ſuchte ihn durch Verſuche zu entkräften, welche er
1774 in dem Journal de Physique mittheilte. In zwei mit den Hälſen
zuſammengeſchmolzenen Retorten, deren eine er mit Waſſer gefüllt hatte,

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde durch Wärme.

destillirte er dieses herüber und hinüber; nach der sechzehnten Destillation hatte der Apparat an Gewicht abgenommen, was Demachy als auf einer Verwandlung von Wasser in Luft beruhend erklärte; es hatte sich Erde gebildet, und die Glasgefäße sollten an Gewicht nichts verloren haben. — Achard, welcher Versuche über denselben Gegenstand in dem Berliner Journal littéraire 1776 mittheilte, vermied den Gebrauch der Glasgefäße; er ließ Wasser auf einer reinen silbernen Platte verdampfen und erhielt Erde, deren Entstehung er jedoch lieber in einer Scheidung, als in einer Verwandlung suchen wollte. So kamen mehrere Versuche zusammen, welche viele Chemiker in ihren Ansichten über diese wichtige Frage unsicher machten.

Achard.

Scheele.

Scheele nahm deßhalb die Untersuchung derselben auf's Neue vor; die Resultate theilte er in der Vorrede zu seiner »Untersuchung von Luft und Feuer« (1777) mit. Er fand als Bestandtheile der bei dem Kochen des Wassers in Glasgefäßen entstehenden Erde Kieselerde und wenig Kalkerde, und außerdem, daß das Wasser Kali aufgelöst enthält; es waren also die Bestandtheile des Glases in dem Wasser enthalten; das Glasgefäß selbst war angegriffen. Er kam so zu demselben Schlusse, wie Lavoisier.

Wir wollen die späteren Discussionen über diesen Gegenstand, den man schon damals als abgeschlossen ansehen konnte, nur kurz betrachten.

Wallerius.

Wallerius, welcher schon früher die Verwandlung des Wassers in Erde durch Erhitzen oder Reiben behauptet hatte, griff Lavoisier's und Scheele's Versuche an. Fontana betrachtete noch 1779 die Frage als unentschieden, und behauptete dabei, wenn Wasser in verschlossenen Gefäßen erhitzt werde, so würden diese schwerer; 1782 jedoch erklärte er sich entschieden gegen die ältere Ansicht. Vollständig erledigt wurde der Gegenstand durch die Versuche, welche Carl von Dalberg (»Neue chemische Versuche, um die Aufgabe aufzulösen, ob sich das Wasser in Erde verwandeln lasse«, 1783) anstellen ließ. Er ließ 50,000 Tropfen Wasser auf erhitzten silbernen Platten verdunsten, und es fand sich, daß dabei keine Erde entsteht, sondern nur die allenfalls im Wasser schon enthaltene abgesetzt wird.

Fontana.

Dalberg.

So vieler Anstrengungen bedurfte es, eine Ansicht zu widerlegen, welche von den ausgezeichnetsten Chemikern lange behauptet worden war. Gleich viele Untersuchungen wurden darüber angestellt, inwiefern die Lebenskraft, und namentlich die der Vegetabilien, Wasser in Erde verwandeln könne.

Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation.

Kann gleich diese Frage jetzt vielleicht als entschieden angesehen werden, so sind doch die letzten Untersuchungen darüber noch so neu, daß sie hier nicht besprochen werden dürfen. Nur über die älteren Versuche will ich hier Einiges kurz mittheilen. Ueber die Verwandlung des Wassers in Erde bei der Vegetation.

So alt die Behauptung ist, Wasser bilde die erdigen Bestandtheile der Pflanzen (wenn man des Thales Lehre, daß die Pflanzen nur verdichtetes Wasser seien, so deuten will), so spät folgten erst die Versuche, sie auf experimentalem Wege zu beweisen. Van Helmont war, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, der Erste; seinen Hauptversuch habe ich bereits (im I. Theil, Seite 120) mitgetheilt. Ihm folgte Boyle, welcher in seinem Chemista scepticus (1661) Beobachtungen an Pflanzen mittheilt, deren erdige Bestandtheile bei dem Wachsen an Gewicht zunahmen, ohne daß die Erde, worin sie standen, an Gewicht verlor; auch er entschied sich, das Wasser, womit sie begossen wurden, habe sich in Erde verwandelt. Ebenso urtheilte Eller in den Denkschriften der Berliner Akademie für 1746 (er ließ Pflanzen in reinem Wasser wachsen); ebenso Bonnet, Duhamel, Wallerius und viele andere Naturforscher des 18. Jahrhunderts, wie des jetzigen. — Diese Art der Verwandlung wurde weniger als eine chemische betrachtet, und wir wollen uns mit der Aufzählung der späteren Beobachter nicht aufhalten; der Glaube an sie wurde erschüttert, als dargethan wurde, das Wasser sei durch chemische Mittel nicht in Erde zu verwandeln. Dieses aber zeigten die eben angegebenen Untersuchungen Lavoisier's, Scheele's und Dalberg's; noch mehr wurde man von dieser Wahrheit überzeugt, als man die Zusammensetzung des Wassers richtig kennen lernte.

Das Wasser wurde bis zu 1781 allgemein als ein einfacher Körper angesehen; man kannte keine Bestandtheile desselben. Wenn einige Stellen aus früheren Schriftstellern hiergegen zu streiten scheinen, so beruht dies auf dem Unterschiede, den man zwischen einfachen (unzerlegten) Körpern und Elementen gegen das Ende des 17. Jahrhunderts zu machen versuchte; Boyle z. B., ob er gleich Bestandtheile des Wassers nicht kennt, zweifelt doch in seinem Chemista scepticus (1661), ob es wirklich ein Element zu nennen sei, da er unter den Elementen unverwandelbare Körper verstanden wissen wollte, und das Wasser doch in Erde verwandelbar sei. In gleichem Sinne, und zudem gewöhnliches (unreines) Wasser Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers.

Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers.

mit reinem verwechselnd, meint Becher in seiner Schrift de minera arenaria perpetua (1680): Aqua pro elemento vel simplici corpore non habenda est, sicuti Robertus Boyle recte docet, sed mixtum ens esse reputandum est, quod multum de terra aliqua, quae terreae et salsae naturae est, in se contineat, sicuti universum mare, maxima sc. pars mundi, evincit. Diese Aeußerungen beweisen also nichts dagegen, daß das Wasser stets als ein chemisch einfacher Körper galt, und die summa simplicitas, welche ihm Boerhave im Einklange mit den früheren Chemikern ausdrücklich zuschrieb, wurde von allen Späteren bis zu 1781 ebenso einstimmig anerkannt. Ganz bestimmt nennt es Macquer noch 1778 einen chemisch unzerlegbaren Körper, der deßhalb den Elementen zuzuzählen sei.

Zu der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers leitete der synthetische Weg, die Verbrennung des Wasserstoffs. Die früheren Wahrnehmungen über diesen Körper müssen wir hier einschalten.

Wasserstoff.

Erkenntniß seiner Eigenschaften.

Die älteren Alchemisten scheinen keine Kenntniß von diesem Gas gehabt zu haben; noch Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert, welcher wiederholt die Auflösung des Eisens in Schwefelsäure beschreibt, gedenkt nicht mit einem Worte der dabei sich entwickelnden Luftart. Paracelsus in dem folgenden Jahrhunderte machte zuerst darauf aufmerksam; seine Archidoxa enthalten die Beschreibung, wie sich Eisen in verdünntem Vitriolöl auflöst, mit der Bemerkung: »Luft erhebt sich und bricht herfür gleichwie ein Wind«. Auf die Entzündbarkeit und den übeln Geruch der hier entstehenden Luft machte in dem Anfang des 17. Jahrhunderts Turquet de Mayerne in seiner Pharmacopoea aufmerksam; die Entzündbarkeit der aus Eisen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnden Luft besprach auch Boyle in seinen New Experiments touching the relation between Flame and Air (1672), in seiner General History of the Air (1692) u. a. Doch wurde diese Eigenschaft wenig beachtet; Mayow, welcher Wasserstoffgas entwickelte (vergl. Seite 181), erwähnt dieser Eigenthümlichkeit nicht; Becher, der dasselbe Gas gekannt zu haben scheint, ebenso wenig. N. Lemery sagt nichts davon in den ersten Ausgaben seines Cours de Chymie; erst 1700 schenkte er dieser Eigenschaft Aufmerksamkeit, wo er durch Versuche mit dem brennbaren Gas, die er vor den Augen der Pariser Akademie anstellte, eine Erklärung für den Donner

geben wollte. Seine Beſchreibung iſt ausführlicher, als irgend eine vor ihm gegebene; er ſagt (in den Memoiren der Akademie für 1700): J'ai mis dans un matras de moyenne capacité et dont le cou avait été coupé, trois onces de bon esprit de vitriol, et douze onces d'eau commune; j'ai fait un peu chauffer le mélange, et j'y ai jeté en plusieurs réprises une once ou une once et demie de limaille de fer; il s'est fait une ébullition et des vapeurs blanches; j'ai presenté une bougie allumée à l'embouchure du matras; cette vapeur a pris feu, et en même temps a fait une fulmination violente et éclatante; j'en ai encore approché la bougie allumée plusieurs fois, et il s'est fait des fulminations semblables à la première, pendant lesquelles le matras s'est trouvé assez souvent rempli d'une flâme qui a pénétré et circulé jusqu'au fond de la liqueur, et quelque fois la flâme a duré un espace de temps assez considérable au cou du matras*).

Lemery bemerkte noch, daß die Salzſäure dieſelbe Wirkung thue, wie die Schwefelſäure, daß aber die Salpeterſäure zu dieſen Verſuchen nicht anwendbar ſei.

Wenig wurde zu der Kenntniß des Waſſerſtoffs in der nächſten Zeit beigetragen. Seine detonirende Eigenſchaft, wie ſie Lemery bemerkt hatte, kannte auch Kunkel, welcher in ſeinem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt) bei Gelegenheit der Bereitung des Eiſenvitriols darüber ſpricht; auch Stahl nimmt in ſeiner Schrift »von dem ſogenannten sulphure« (1718) darauf Bezug. Erſt Cavendiſh fügte Neues zu der Erkenntniß dieſes Gaſes. In ſeinen Experiments on factitious Air zeigte er (1766), daß das Waſſerſtoffgas, welches er inflammable air nannte, eine eigenthümliche Luftart ſei; daß dieſelbe Luftart entſteht, wenn man Eiſen, oder Zinn, oder Zink in verdünnter Schwefelſäure oder Salzſäure auflöst; daß die verſchiedenen Metalle verſchieden viel von dieſer Luftart geben, nach ſeinen Beſtimmungen Eiſen $1/22$ (richtig $1/28$), Zink $1/24$ (richtig $1/32$), Zinn $1/44$ (richtig $1/59$) ſeines Gewichts. Das ſpec. Gewicht des Gaſes beſtimmte er zu $1/11$ (richtiger $1/14$) von dem der gemeinen Luft. Auf

*) Die ſo hervorgebrachte Flamme heißt bei den Chemikern des 18. Jahrhunderts manchmal lumen philosophicum. — Den Ton, welchen eine ſolche Flamme in einem darüber geſtürzten Glaskolben hervorbringt und der einer paſſenden Vorrichtung den Namen der chemiſchen Harmonika geben ließ, bemerkte zuerſt Higgins 1777.

Wasserstoff. seine anderen Wahrnehmungen und Ansichten werde ich gleich zurückkommen.

Bald nach Cavendish entdeckte man noch mehrere Bereitungsarten des Wasserstoffgases. De Lassone und Scheele entdeckten gleichzeitig, daß das Zink auch bei seiner Auflösung in ätzendem flüchtigen oder fixen Alkali solche entzündliche Luft entwickle; die Versuche des Erstern sind in den Memoiren der Pariser Akademie für 1776, die des Letztern in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) beschrieben.

Daß das Wasserstoffgas bei Mischung mit Luft durch den kleinsten elektrischen Funken entzündet wird, entdeckte Volta 1777. — Daß der unangenehme Geruch, den man meist an ihm wahrnimmt, ihm wesentlich zukomme, glaubte noch Fourcroy 1801 in seinem Système des connaissances chymiques.

Benennungen. Ehe ich zu der Betrachtung der Ansichten übergehe, welche man über das Wasserstoffgas hegte, will ich die Benennungen desselben kurz anführen. Man bediente sich im 18. Jahrhundert des schon von van Helmont für alle entzündlichen Luftarten gebrauchten Namens Gas pingue; Cavendish's Bezeichnung inflammable air ging übersetzt in alle Sprachen über; die Benennung Hydrogen oder Wasserstoff datirt von 1787, wo sie in der antiphlogistischen Nomenclatur aufgestellt wurde.

Verwechselung des Wasserstoffs mit anderen entzündlichen Gasen. Die letzte Benennung ist die einzige, welche später zur Bezeichnung des reinen Wasserstoffs diente; alle früheren Namen, und im Anfang selbst die Bezeichnung Hydrogen bei Einigen, gingen auf alle entzündlichen Luftarten. Man hielt diese alle für nicht wesentlich verschieden; neben die Luft aus Eisen oder Zink und Säure stellte man die entzündliche Luft, welche bei der Destillation organischer Substanzen entweicht, die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, das Kohlenoxydgas, den Dampf des Aethers, Salpeteräthers u. s. f. Man glaubte, es gebe nur Eine entzündliche Luft; diese könne zwar mit verschiedenen anderen Substanzen verunreinigt sein, aber in jeder entzündlichen Luft müsse das reine brennbare Gas, unser Wasserstoff, enthalten sein. So sagt Fourcroy noch 1793 in seinen Eléments d'histoire naturelle et de chymie: Il en est, à la verité, quelques-uns qui pensent qu'il y en a réellement plusieurs espèces (d'air inflammable); tels sont, suivant eux, le gaz inflammable obtenu du fer et du zink par l'eau, qui brule en rouge et détonne avec l'air vital; celui que Lasonne a retiré du bleu de Prusse, de la réduction des fleurs de zink

par le charbon, qui brule sans détonner avec l'air: le gaz inflammable des marais, qui brule en bleu et ne détonne pas; celui que l'on obtient de la distillation des matières organiques, et qui ressemble au gaz des marais. Mais une analyse exacte nous a prouvé que ces deux derniers sont des composées de véritable gaz hydrogène pur détonnant avec du gaz azote et de l'acide carbonique en différentes proportions, et nous étions portés à croire, avec l'illustre Macquer, en 1782, qu'il n'y a qu'un être de cette espèce susceptible de plusieures modifications par ses combinaisons avec différentes substances. Les travaux d'un grand nombre de physiciens ont confirmé cette opinion. — Je crois donc qu'on peut regarder comme démontré aujourd'hui, qu'il n'y a qu'un seul espèce de gaz inflammable provenant toujours de la décomposition de l'eau, la reformant par son union avec l'air vital; en un mot, qu'il n'existe dans ce genre que le gaz hydrogène présentant plus ou moins d'inflammabilité et des couleurs diverses dans sa combustion, suivant qu'il est mêlé ou combiné avec différens autres corps. Waſſerſtoff.

Bei der ſpeciellen Geſchichte mehrerer brennbaren Gaſe werde ich auf ſolche Verwechſelungen zurückkommen. Eine Trennung derſelben von dem reinen Waſſerſtoffgas wurde dadurch vorbereitet, daß man die Eigenſchaft des letztern kennen lernte, bei dem Verbrennen reines Waſſer zu geben. Was nur dieſes letztere Verbrennungsproduct giebt, nannte man ſpäter reines Waſſerſtoffgas. Dieſe letztere Entdeckung über die Waſſerbildung bei dem Verbrennen ließ auch die Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs ſich berichtigen; hinſichtlich der früheren iſt Folgendes zu bemerken.

Schon im 17. Jahrhundert ſcheint man die Anſicht gehabt zu haben, das bei der Auflöſung von Metallen in Säuren ſich entwickelnde brennbare Gas ſei der brennbare Beſtandtheil der Metalle. Daß dieſe Luft aus dem Metall komme, ſcheint Becher's Anſicht geweſen zu ſein, welcher in ſeinem Oedipus chymicus (1664), ſehr undeutlich übrigens, von einem aëre congelato corporum redet, qui in generatione metallorum inhalat, exhalat et coruscat. Beſtimmt erklärt dieſe Luftart für den entzündlichen Beſtandtheil der Metalle (den Schwefel derſelben, wie man damals ſagte) N. Lemery (1700) in ſeiner oben erwähnten Abhandlung: Il faut nécessairement, que le soulfre qui s'exalte en vapeur et qui s'enflâme, vienne uniquement de la limaille de fer, car ni l'eau ni l'esprit de vitriol, et principalement le plus fort, comme celui que j'ai employé, n'ont rien Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs.

Anſichten über die Conſtitution des Waſſerſtoffs.

de sulfureux ni d'inflàmable, mais le fer contient beaucoup de soulfre, comme tout le monde le sait; il faut donc que le soulfre de la limaille de fer ayant été rarefié et développé par l'esprit de vitriol, se soit exalté en une vapeur très susceptible du feu.

Dieſe Anſicht, daß das entzündliche Gas der brennbare Beſtandtheil der Metalle, das Phlogiſton, ſei, erhielt ſich lange (vergl. bei der Geſchichte des Phlogiſtons, Seite 153 ff. dieſes Theiles). Cavendiſh entwickelte ſie 1766, Volta deutete dieſelbe Anſicht an, wenn er dieſes Gas in ſeiner Lettera sull' aria inflammabile (1776) einen luftigen Schwefel, solfo aereo, nannte; ſpäter (in einer neuen Ausgabe des vorigen, 1778) meinte er, es ſei ein mit luftigem Salze vereinigtes Phlogiſton, flogisto legato strettamente con una maniera di sale aereo. Daß Phlogiſton ſein Hauptbeſtandtheil ſei, meinten alle ſpäteren Anhänger des Stahl'ſchen Syſtems; Scheele betrachtete (1777) es als eine Verbindung von Wärme mit Phlogiſton; Andere glaubten, in ihm ſei außer Phlogiſton auch etwas von der Säure, die zu ſeiner Bereitung gedient habe, enthalten. Die meiſten Anhänger fand aber unter den Phlogiſtikern die von Kirwan ſeit 1781 vertheidigte Anſicht, Waſſerſtoffgas und Phlogiſton ſeien ganz identiſche Körper (vergl. Seite 153).

Was dieſer Anſicht damals großes Gewicht gab, die Entdeckung der Fähigkeit des Waſſerſtoffs, Metallkalke zu reduciren u. a., habe ich am eben angeführten Orte bereits auseinandergeſetzt. Aber kurz nach der Zeit, wo ſie Kirwan am conſequenteſten entwickelte, wurde ſie durch eine neue Entdeckung geſtürzt; die Entdeckung der Zuſammenſetzung des Waſſers zeigte, wie man die Entwicklung des Waſſerſtoffs bei der Löſung von Metallen erklären kann, ohne anzunehmen, er komme aus dem Metall.

Erkenntniß der Zuſammenſetzung des Waſſers und Beobachtungen über die Verbrennung des Waſſerſtoffs.

Was bei der Verbrennung des Waſſerſtoffs vorgeht, hatte man ziemlich früh zu beachten angefangen. N. Lemery erwähnt 1700 der Exploſion, welche ſtattfindet, wenn dieſes Gas mit Luft gemiſcht entzündet wird; daß reines Waſſerſtoffgas bei der Entzündung nicht explodirt, wußte er, giebt aber eine ſehr undeutliche Erklärung für den ſo verſchiedenen Erfolg: Quand ces fumées (das Gas) sortiront trop vite, et qu'on y mettrait la bougie allumée, elles ne feraient que s'enflâmer au cou du matras sans faire de fulmination; car ce bruit ne vient que de ce que le soulfre de la matière étant allumé jusque dans le fond du matras, trouve de la résí-

stance à s'élever, et il fait un grand effort pour fendre l'eau et se débarasser. — Kunkel und Stahl kannten diese explodirende Eigenschaft gleichfalls. Cavendish bestimmte zuerst 1766, innerhalb welcher Grenzen bei der Vermischung mit Luft das Wasserstoffgas noch explodirt; er fand, daß eine Mischung aus 1 Volum des letztern mit mehr als 9 Volumen der erstern nicht mehr detonirt, und daß eine Mischung aus 11 Volumen des letztern mit weniger als 2 Volumen der erstern ohne Explosion verbrennt; er ermittelte außerdem noch, daß die Mischung aus 3 Volumen Wasserstoff und 7 Volumen gemeiner Luft am stärksten explodirt.

Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers und Beobachtungen über die Verbrennung des Wasserstoffs.

Nach der Entdeckung des Sauerstoffs (1774) fand man bald, daß das entzündliche Gas bei Mischung mit diesem noch stärker explodirt, als mit gemeiner Luft; Priestley besprach dieses schon 1775, und gab an, 1 Volum des entzündlichen Gases explodire am stärksten, wenn es mit $\frac{1}{2}$ Volum Sauerstoff gemischt sei. Die Mischung in denselben Verhältnissen nannte Volta 1776 aria tonante, welche Bezeichnung in die meisten Sprachen (Knallluft im Deutschen) übergegangen ist *).

Daß bei der Verbrennung des Wasserstoffs in gemeiner Luft oder in Sauerstoffgas Volumsverminderung stattfindet, wurde gleichfalls bald bemerkt. Scheele beschrieb dies 1777 in seiner Abhandlung von Luft und Feuer; Volta benutzte diesen Umstand 1778 behufs der Eudiometrie, und gab an, die entzündliche Luft verzehre bei dem Verbrennen ihr halbes Volum Sauerstoff.

Was aber hierbei entstehe, blieb noch unbekannt. Zwar bemerkten Macquer und de la Metherie schon 1776, daß sich an einer Porzellantasse, welche über die Flamme von Wasserstoff gehalten wurde, durchsichtige Feuchtigkeit, wie Wasser, absetzte, allein man dachte nicht daran, dieses Wasser als das eigentliche Product der Verbrennung des Wasserstoffs zu betrachten. Lavoisier sagte 1777, am Ende seiner Abhandlung über den

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

---

*) Zu den Angaben, welche ich im II. Theil, Seite 24, über das Knallgasgebläse machte, habe ich noch nachzutragen, daß Lavoisier in seiner Abhandlung über das Sauerstoffgasgebläse (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1782) sagt: Der Präsident de Saron habe ihm einen sinnreichen Gedanken mitgetheilt, Körper, welche man nicht auf Kohle legen dürfe, stark zu erhitzen. Man solle aus einer Röhre Wasserstoffgas, aus einer andern Sauerstoffgas zusammenströmen lassen, man erhalte so eine sehr weiße, helle und heiße Flamme, welche leicht Eisen schmelze, aber nicht Platin.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

Pyrophor, die entzündliche Luft, welche man aus Metallen mit Schwefel- oder Salzsäure erhalte, scheine bei dem Verbrennen diejenige Säure zu geben, durch welche man sie erhalten habe. Er suchte damals über diesen Gegenstand sich genauer zu unterrichten, und stellte noch 1777 gemeinschaftlich mit Bucquet Versuche darüber an. Er hatte jetzt die Ansicht, es möge sich bei der Verbrennung des entzündlichen Gases wohl schweflige oder Schwefelsäure bilden; Bucquet glaubte, es würde Kohlensäure entstehen; sie fanden aber weder die eine noch die andere Vermuthung bestätigt. Lavoisier konnte indeß den Gedanken nicht aufgeben, es müsse sich hierbei, wie bei der Verbrennung des Phosphors, der Kohle, des Schwefels u. s. w., eine Säure bilden, und stellte deßhalb im Winter von 1781 auf 1782 neue Versuche an, gemeinschaftlich mit Gengembre; sie brachten reines Wasser, Kalkwasser oder Kalilösung in den Raum, wo die Verbrennung vor sich ging, um den gesuchten Körper aufzusammeln, aber ohne dabei eine Säure als Verbrennungsproduct des Wasserstoffs finden zu können. Bei diesen Versuchen beobachteten Lavoisier und Gengembre auch, daß Sauerstoff in einer Atmosphäre von Wasserstoff ebenso brennt, wie Wasserstoff in einer Atmosphäre von Sauerstoff. Endlich 1783 untersuchte Lavoisier noch einmal, und jetzt mit Erfolg, diesen Gegenstand gemeinschaftlich mit La Place, nachdem er durch den englischen Naturforscher Blagden, der sich gerade in Paris befand, benachrichtigt worden war, Cavendish habe entdeckt, das gesuchte Verbrennungsproduct sei — Wasser.

Cavendish's Entdeckung gingen einige andere Arbeiten englischer Gelehrten voraus, welche wir hier anzuführen haben. Warltire theilte 1781 brieflich an Priestley mit, daß er, wie der Letztere schon vor ihm, bemerkt habe, es bilde sich stets Feuchtigkeit, wenn man Wasserstoffgas und atmosphärische Luft in trocknen Gefäßen explodiren lasse. Diesen Brief publicirte Priestley noch 1781, und so wurden Cavendish's Versuche veranlaßt. Priestley konnte sich über die Erscheinung keine Rechenschaft geben, und wandte sich an den berühmten Watt, welcher ihm zu Ende April 1783 antwortete, er glaube, man könne hiernach Wasser als zusammengesetzt aus Sauerstoff und Phlogiston ansehen; auch wird hier schon darauf Bezug genommen, daß das entstehende Wasser so viel wiege, als die verschwundenen Gase. Fragt man, was Watt unter Phlogiston verstanden haben mag, so kann man — gänzlich abgesehen von der Wichtigkeit, welche dieser Frage der Gegenstand verleiht — nur antworten, daß 1783 — zu einer Zeit, wo

Watt.

fast alle Phlogistiker, und namentlich die englischen, die Phlogistontheorie als dadurch gerettet betrachteten, daß Kirwan (vergl. Seite 153) die Identität des Phlogistons mit dem Wasserstoff dargethan habe — Watt unter Phlogiston höchst wahrscheinlich nur Wasserstoff verstanden hat.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist.

Watt's Brief wurde 1784 publicirt, früher, als Cavendish's Versuche durch den Druck bekannt wurden, später, als die Lavoisier's. Doch hatte Cavendish viel früher als Watt schon entdeckt, daß Wasserstoff mit gemeiner Luft oder Sauerstoff verbrannt, Wasser giebt. Von jeder Uebereilung fern, publicirte Cavendish erst 1784 seine Versuche, obgleich er sich schon 1781 überzeugt hatte, das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs sei nur Wasser. Als Resultat seiner Versuche hebt er hervor, daß 423 Maaß Wasserstoff fast genau 1000 Maaß atmosphärische Luft, wie er sagt, phlogistisiren, d. h. zur Verbrennung nöthig haben (1000 Maaß atmosphärische Luft enthalten 210 Maaß Sauerstoffgas, welche sich mit 420 Maaß Wasserstoff verbinden; Cavendish's Bestimmung ist also überraschend genau). Er gab weiter an, wenn man Wasserstoff mit Sauerstoff in den richtigen Verhältnissen verbrenne, so verschwinde fast alles Gas, und was übrig bleibe, sei nur Verunreinigungen beizumessen. Er schloß, daß die brennbare Luft entweder dephlogistisirtes Wasser sei, oder daß Wasser aus Sauerstoff mit Phlogiston verbunden bestehe, und daß die brennbare Luft entweder Phlogiston sei, oder Wasser mit Phlogiston verbunden.

Cavendish.

Alle Versuche über die Bildung des Wassers auf diesem Wege, sagt Cavendish ausdrücklich, wurden im Sommer 1781 angestellt, und an Priestley mitgetheilt; nur fand er später noch, daß das so gebildete Wasser oft Salpetersäure enthält, und die Untersuchung dieser Erscheinung beschäftigte ihn dann bis 1783. Außer allem Zweifel scheint es mir sonach, daß Cavendish die wichtigste Entdeckung hinsichtlich der Zusammensetzung des Wassers machte, nämlich die, daß Wasser das alleinige Verbrennungsproduct des Wasserstoffs ist; ein Resultat, welches namentlich die französischen Chemiker vergeblich gesucht hatten.

Inwiefern Cavendish's Entdeckung auf Lavoisier's und seiner Anhänger Arbeiten über die Zusammensetzung des Wassers influirt habe, darüber lauten die Berichte von beiden Seiten sehr verschieden. Lavoisier's erste Abhandlung darüber steht in den Pariser Memoiren für 1781, und enthält den Bericht über Versuche, deren erster am 24. Juni 1783 angestellt wurde. Lavoisier bringt die Anstellung dieses Versuches in Zu-

Lavoisier.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist. Lavoisier.

sammenhang mit seinen früheren, vergeblichen; es habe ihm nöthig geschienen, diese Versuche genauer und im Großen anzustellen, dieses sei geschehen durch ihn und La Place, in Gegenwart von Le Roy, Vandermonde, einiger anderer Akademiker und Blagden. Dieser Letztere habe berichtet, Cavendish habe schon in London versucht, brennbare Luft mit Sauerstoff in abgeschlossenen Räumen zu verbrennen, und eine beträchtliche Menge Wasser erhalten. Der Versuch der französischen Chemiker gab in der That Wasser als das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs, und obgleich sie die Menge der verbrauchten Luftarten nicht bestimmten, und mit der Menge des gebildeten Wassers nicht vergleichen konnten, so folgerten sie doch (was ihnen Blagden auch schon als eine Entdeckung Cavendish's mitgetheilt hatte), das Gewicht des gebildeten Wassers sei dem der verbrauchten Gase gleich. Einige Tage nachher, fährt Lavoisier fort, hätten sie erfahren, Monge habe sich mit demselben Gegenstand beschäftigt, und dasselbe gefunden.

Nach dem Bericht über diese Versuche, welche mit mehreren anderen noch 1783 veröffentlicht wurden, mußte es also natürlich scheinen, als ob das Experiment von Lavoisier und La Place in Folge der früheren Versuche, unabhängig von Cavendish's Entdeckung, angestellt worden sei, als ob die Entdeckung ihnen nicht hätte entgehen können, wenn ihnen auch Blagden (der Erzählung nach im Augenblick der Anstellung des Versuchs) nichts von Cavendish's Untersuchung mitgetheilt hätte; als ob endlich Monge dieselbe Entdeckung ganz unabhängig und gleichzeitig mit ihnen gemacht hätte. Und in der That wird Cavendish's Entdeckung kaum in anderer Weise erwähnt, als der Wahrnehmung Macquer's (vergl. Seite 265), obgleich der Erstere fand, Wasser sei das alleinige Verbrennungsproduct des entzündlichen Gases, der Letztere aber ganz beiläufig und ohne eine Folgerung zu ziehen wahrgenommen hatte, daß sich einmal an einer Tasse, die über eine Wasserstoffflamme gehalten wurde, ein Thau absetzte.

Wirklich wurde Lavoisier im ersten Augenblick überall als Entdecker der Bildung und Zusammensetzung des Wassers genannt, und noch in unserer Zeit hat seine Darstellung dieses Gegenstandes Manchen verleitet, ihm dieses Verdienst zuzuschreiben. Prüft man aber unparteiisch Alles, was in dieser Sache uns zugekommen ist, vergleicht man die Angaben, welche widerlegt wurden, mit denen, welchen man nicht widersprechen konnte, so stellt sich Folgendes heraus.

Lavoisier's und La Place's Versuch wurde nicht im Zusam-

menhange mit den früheren Untersuchungen des Erstern angestellt, sondern nur in Folge von Blagden's Mittheilung, daß Cavendish die Bildung des Wassers bei einem Proceß entdeckt habe, hinsichtlich dessen Lavoisier wiederholt vergebliche Versuche gemacht hatte, zu ergründen, was sich dabei bilde. Lavoisier hatte nicht im Augenblicke der Versuchsanstellung von Blagden erfahren, Cavendish habe Wasserbildung bemerkt, sondern er wußte vorher, daß sich nach Cavendish bei diesem Versuche nur Wasser bilden soll, und nur auf diese Nachricht hin stellte er das Experiment an. Lavoisier's Versuch war also gänzlich abhängig und hervorgerufen von Cavendish's Entdeckung. — Monge's Versuch aber wurde nicht gleichzeitig mit Lavoisier's und La Place's Versuch, und scheinbar unabhängig von diesem und von Blagden's Mittheilung, gemacht, sondern gleichfalls von der letztern hervorgerufen und erst einige Monate nach dem erstern angestellt.

Entdeckung, daß Wasser das Product der Verbrennung des Wasserstoffs ist. Lavoisier.

So stellt sich die Sache heraus: Cavendish machte die Entdeckung; er stellte ein Factum fest, dessen Statthaben er in dem Ausdrucke des phlogistischen, Lavoisier nachher in dem des antiphlogistischen Systems aussprach; der Letztere trug sodann sehr viel zur Bestätigung des Factums bei. Das Factum ist, daß der Wasserstoff bei dem Verbrennen Wasser, und nur dieses, bildet; nach dem phlogistischen Systeme heißt dieses: wird die Luft durch das Verbrennen des Wasserstoffs phlogistisirt, so entsteht Wasser; nach dem antiphlogistischen: vereinigt sich Wasserstoff mit Sauerstoff, so entsteht Wasser. Der letztere Ausdruck ist nur eine Uebersetzung der Thatsache in die Sprache der Antiphlogistiker. In der Auffindung der Thatsache aber liegt hier die Entdeckung; die Entdeckung der Natur des Wassers, welche man Cavendish noch bestreitet, gehört ihm ebenso unzweifelhaft zu, als die der Natur der Salpetersäure, welche letztere man ihm allgemein zugesteht, obgleich er auch diese Entdeckung in den Ausdrücken der phlogistischen Theorie mittheilte *).

---

*) Die Frage, welchen Antheil Watt, Cavendish und Lavoisier an der Entdeckung der Natur des Wassers haben, ist in letzterer Zeit mehrfach untersucht worden. Auf den Grund von Lavoisier's Darstellung der Sache haben ihm Viele das ganze Verdienst zugeschrieben; um Watt's Ruhm zu heben, haben Andere ihn als den Entdecker dieses wichtigen Gegenstandes hingestellt. Daß Cavendish zuerst die Bildung des Wassers richtig erkannte, scheint mir ausgemacht; Lavoisier brauchte diese Entdeckung nicht noch

Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.

Gewiß aber hat Lavoisier Vieles dazu beigetragen, die Zusammensetzung des Wassers zu bestätigen, und sie namentlich auch analytisch nachzuweisen. Die Versuche wurden von ihm und seinen Anhängern in größe-

---

einmal zu machen, sondern nur in seine Sprache zu übersetzen. Lavoisier's Benehmen selbst giebt den Beweis dafür ab; er hätte ein solches Benehmen, das Ignoriren des Verdienstes eines Andern, nicht einzuschlagen brauchen und nicht eingeschlagen, käme ihm wirklich so viel Verdienst zu, als er sich zu vindiciren suchte. Es macht wenig Freude, an einem so großen Gelehrten ein solches Benehmen nachweisen zu müssen, aber die Geschichte hat nicht den Zweck, Lobreden zu halten, und es ist nicht ihre geringste und für unsere Zeit nicht ihre unnützeste Aufgabe, zu zeigen, wie jede Aneignung fremden Verdienstes sich doch später offenbart und für Den, welcher seinen Ruhm so vergrößern wollte, die entgegengesetzte Wirkung hervorbringt. — Für die Würdigung des obigen Gegenstandes ist in letzterer Zeit ein Actenstück gar nicht mehr benutzt worden, welches doch von der größten Wichtigkeit ist, ein Brief von Blagden an Crell, (wahrscheinlich zu Ende des Jahres 1785 geschrieben und) 1786 von diesem in seinen Annalen publicirt, also lange vor Lavoisier's Tode. Die Angaben hierin sind von keinem der Betheiligten widerlegt worden. Ich theile den Brief hier vollständig mit. Blagden schreibt: »Ich kann allerdings die genaueste Nachricht wegen des kleinen Streits über den ersten Erfinder der künstlichen Wassererzeugung geben, da ich das vorzüglichste Werkzeug war, durch den die erste Nachricht der schon gemachten Entdeckung an Herrn Lavoisier kam. Der kurze Verlauf der Geschichte war folgender. — Im Frühjahr 1783 theilte Herr Cavendish mir und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Gesellschaft, seinen genauesten Freunden, das Resultat einiger Versuche mit, mit denen er seit geraumer Zeit beschäftigt gewesen war. Er zeigte uns an, daß er aus ihnen den Schluß ziehen müsse, dephlogistisirte Luft sei nichts Anderes, als Wasser, das seines Brennbaren beraubt sei; und umgekehrt, Wasser sei dephlogistisirte Luft, zu der Phlogiston hinzugekommen wäre. Um dieselbe Zeit brachte man die Nachricht nach London, daß Herr Watt zu Birmingham durch einige Beobachtungen veranlaßt worden wäre, eine ähnliche Meinung zu fassen. Bald darauf ging ich nach Paris, und ich gab in Gesellschaft vom Herrn Lavoisier, und einigen anderen Mitgliedern der Königl. Akademie der Wissenschaften, einige Nachricht von diesen neuen Versuchen, und den darauf gegründeten Meinungen. Sie erwiderten, daß sie schon etwas von diesen Versuchen gehört hätten, und vorzüglich, daß D. Priestley sie wiederholt hätte. Sie zweifelten zwar gar nicht, daß solchergestalt eine ansehnliche Menge Wasser möchte erhalten werden können, aber sie hielten sich überzeugt, das sie keineswegs dem Gewichte nahe käme, das die beiden angewandten Luftarten gehabt hätten; deßhalb wäre jenes nicht anzusehen, als das aus den zwei Luftarten gebildete oder erzeugte Wasser, sondern es wäre vorher in den Luftarten enthalten und damit verbunden gewesen, und würde nur während der Verbrennung abgesetzt. Diese Meinung hegte sowohl Herr Lavoisier, als die

rem Maßstabe angestellt. Ich will hier die Resultate der französischen Chemiker kurz zusammenstellen. In dem von La Place und Lavoisier vorgenommenen Versuche betrug die Menge des erhaltenen Wassers 5 Drach-

Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.

übrigen Herren, die sich von diesem Gegenstande unterhielten; doch da der Versuch selbst ihnen unter allen Gesichtspunkten sehr merkwürdig schien, so ersuchten sie sämmtlich Herrn Lavoisier, der alle die dazu nöthigen Vorrichtungen schon hatte, ihn sobald als möglich etwas im Großen zu wiederholen. Dies Verlangen erfüllte er den 24. Juni 1783 (wie er im neuesten Bande der Pariser Denkschriften anführt). Nach Herrn Lavoisier's eigener Erzählung seiner Versuche erhellet hinlänglich, daß er damals noch nicht die Meinung gehegt hat, daß das Wasser aus dephlogistisirter und brennbarer Luft bestände: denn er erwartete vielmehr, daß eine Art Säure aus der Verbindung entstehen würde. — Ueberhaupt kann man auch Herrn Lavoisier nicht überführen, irgend etwas der Wahrheit zuwider vorgebracht zu haben; ob er aber nicht einen Theil der Wahrheit verschwiegen habe, das möchte weniger zu leugnen stehen. Denn er sollte eingestanden haben, daß ich ihm einige Tage vorher von Herrn Cavendish's Versuchen Nachricht gegeben hatte: anstatt dessen scheint der Ausdruck: »il nous apprit« die Idee erregen zu sollen, daß ich dies nicht eher, als an dem Tage gethan hätte. Ebenso hat Herr Lavoisier einen sehr wesentlichen Umstand übergangen, daß nämlich der Versuch dem zufolge, was ich erzählt hatte, angestellt sei: er sollte auch öffentlich angezeigt haben, nicht daß Herr Cavendish erhalten hätte »une quantité d'eau très sensible«, sondern daß das Wasser dem Gewichte der beiden Luftarten zusammengenommen gleich sei; ferner hätte er auch hinzufügen sollen, daß ich ihn mit Herrn Cavendish's und Watt's Folgerungen bekannt gemacht hatte, daß nämlich Wasser, und nicht eine Säure, oder irgend ein anderes Wesen, aus der Verbindung des Brennbaren in der entzündlichen Luft mit der dephlogistisirten durch die Verbrennung entstünde. Jene Folgerungen aber bahnten unmittelbar den Weg zu Herrn Lavoisier's gegenwärtiger Theorie, die vollkommen mit der von Herrn Cavendish übereinkommt; nur daß sie Herr Lavoisier seiner alten, das Phlogiston verbannenden, Hypothese anpaßte. Hrn. Monge's Experimente (von welchem Herr Lavoisier spricht, als wenn es ungefähr um dieselbe Zeit gemacht wäre) wurden wirklich nicht eher angestellt, als ziemlich lange, ich glaube wenigstens zwei Monate später, als Herrn Lavoisier's seine, und bloß wurden sie nach den davon erhaltenen Nachrichten angeordnet. Der Verlauf dieser ganzen Geschichte wird Sie gewiß überzeugen, daß Herr Lavoisier (anstatt auf die Entdeckung durch die Verfolgung der Versuche geleitet zu werden, die er und Herr Bucquet im Jahre 1777 anzustellen anfingen) bewogen wurde, von Neuem dergleichen Versuche anzustellen, bloß durch die Nachrichten, die er von mir und von unseren englischen Versuchen erhielt, und daß er wirklich nichts entdeckte, was ihm nicht vorher, als schon in England ausgemacht und erwiesen, angezeigt war.«

Bestätigung der Zusammensetzung des Wassers.

men. Bei Monge's Versuch wogen die zu verbrennenden Luftarten 3 Unzen, 6 Quentchen, 27 Gran, das gebildete Wasser 3 Unzen, 2 Quentchen, 45 Gran; nach Abzug des unverbrannt gebliebenen Residuums ergab sich ein Deficit von 1 Quentchen 26 Gran. Bald darauf machten Lavoisier und Meusnier einen Versuch, wo 5 Unzen, 4 Quentchen, 49 Gran trocknes Sauerstoffgas und 5 Quentchen 58 Gran trocknes Wasserstoffgas angewandt wurden; übrig blieben nach der Verbrennung 6 Quentchen 24 Gran gemischtes Gas, verbrannt also waren 5 Unzen, 4 Quentchen und 11 Gran Gas und das erhaltene Wasser wog 5 Unzen, 4 Quentchen und 41 Gran. — Hierauf stellten auch Fortin und Lefêvre einen Versuch an, mit 254 Quentchen, 10 Gran Sauerstoff und 66 Quentchen, 4 Gran Wasserstoff. Sie erhielten 279 Quentchen, 27 Gran Wasser, und der unverbrannte gasförmige Rückstand wog 30 Quentchen, 23 Gran. Endlich stellten Fourcroy, Seguin und Vauquelin 1790 einen Versuch an, wo 25582 Cubikzolle Wasserstoff, im Gewicht von 1039,358 Gran, und 12457 Cubikzolle Sauerstoff, im Gewicht von 6209,869 Gran, verbrannt wurden, also im Ganzen 12 Unzen, 4 Quentchen und 49 Gran Gas. Das erhaltene Wasser betrug 12 Unzen, 4 Quentchen und 45 Gran.

Den analytischen Beweis für die Zusammengesetztheit des Wassers führte Lavoisier gleichfalls noch 1783. Sage hatte ihm eine Wahrnehmung von Hassenfratz, Stouth und d'Hellancourt, Zöglingen der Ecole des mines, mitgetheilt, daß sich brennbare Luft entwickle, wenn man glühendes Eisen in Wasser unter einer Glocke ablösche; daraus entsprang Lavoisier's Versuch, Wasserdämpfe über glühendes Eisen zu leiten, und so zu zerlegen.

Ermittlung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers.

Die Zusammensetzung des Wassers war weit früher in Bezug auf das Volumverhältniß der Bestandtheile annähernd richtig erkannt, als in Bezug auf das Gewichtsverhältniß. Die größere Schwierigkeit, das specifische Gewicht des reinen Wasserstoffs genau zu bestimmen, war die Ursache davon. Auf Cavendish's richtige Bestimmung, wieviel atmosphärische Luft ein bestimmtes Volum Wasserstoff zum Verbrennen braucht, habe ich schon oben (Seite 267) aufmerksam gemacht. Lavoisier's erste Angabe war (1783), das Wasser sei dem Volum nach aus 12 Sauerstoff auf 22,9 (richtig 24) Wasserstoff, dem Gewichte nach aus 86,9 Sauerstoff auf 13,1 Wasserstoff (richtig 88,89 auf 11,11) zusammengesetzt. Aus seinem bald darauf gemeinschaftlich mit Meusnier angestellten Versuche folgerte er, das Wasser

besteht aus 85 Gewichtstheilen Sauerstoff auf 15 Gewichtstheile Wasserstoff. Ermittelung der quantitativen Zusammensetzung des Wassers. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790 das Volumverhältniß der Bestandtheile zu 12457 Sauerstoff auf 25582 (richtig 24914) Wasserstoff. Das Volumverhältniß dieser beiden Bestandtheile des Wassers ermittelten endlich richtig Humboldt und Gay-Lussac 1805. Das Gewichtsverhältniß bestimmte, richtiger als seine Vorgänger, Theodor von Saussure 1807 zu 12,59 Wasserstoff auf 87,41 Sauerstoff; nachher bestimmten es Biot und Arago zu 11,72 auf 88,28, Gay-Lussac zu 13,27 auf 86,73; Berzelius' und Dulong's Versuche (1820) und die neueren Untersuchungen stellten endlich auch dieses Verhältniß fest.

Die Zerlegung des Wassers bei der Lösung von Eisen, Zink und ähnlichen Metallen in Schwefel- oder Salzsäure wurde gleich nach der Entdeckung der Zusammensetzung jenes Körpers erkannt. Ich habe oben (Seite 263 f.) angeführt, wie man früher das sich hier entwickelnde Wasserstoffgas als aus dem Metall herstammend betrachtete; Hales im Gegentheil hob in seinen Vegetable Staticks (1727) die Wahrnehmung hervor, daß bei dem Erhitzen von Säuren, namentlich Salpetersäure und Salzsäure, sich nicht anhaltend Luft zu entwickeln scheint, sondern das Wasser später aus der pneumatischen Geräthschaft in die Retorte, wo die Säure erhitzt wurde, eindringt, und er schloß, daß die Säuren Luft einsaugen, und meinte, diese Luft werde wahrscheinlich bei der Auflösung der Metalle in diesen Säuren wieder frei; er leitete also das sich hier entwickelnde Gas von der Säure ab. — Doch war schon lange bekannt, daß sich Luft bei der Lösung von Eisen in Schwefelsäure hauptsächlich dann entwickelt, wenn man Wasser zusetzt; Basilius Valentinus schreibt schon diesen Zusatz von Wasser ausdrücklich vor, und allen folgenden Chemikern war dieser Umstand gleichfalls bekannt. Sie erklärten ihn in sehr verschiedener Weise. N. Lemery meinte 1700 darüber: Afin que l'ebullition (die Gasentwicklung), les fumées et la dissolution soient plus fortes, il est nécessaire de mêler de l'eau avec l'esprit de vitriol; car si cet esprit étoit pur et qu'il n'eût point été dilayé et étendu par l'eau: ses pointes à la verité s'attacheroient à la limaille de fer, mais elles y seroient serrées et pressées l'une contre l'autre, en sorte qu'elles n'auroient point leur mouvement libre pour agir suffisamment, et il ne se feroit point de fulmination (Entwicklung und Entzündung von Gas). Anders erklärte die Nothwendigkeit eines Zusatzes von Wasser Cavendish (vgl. Theil I, Seite 232). Nach Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen.

Erklärung der Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen.

der Entdeckung der Zusammensetzung des Wassers war La Place der Erste, welcher auf den Gedanken kam, das Wasser möge bei der Wirkung der Säuren auf die Metalle zerlegt werden, wenn sich brennbare Luft dabei entwickle; diese Idee theilte er noch 1783 an Lavoisier mit, in dessen Abhandlung über die Zerlegung des Wassers (in den Pariser Memoiren für 1781) sie veröffentlicht wurde.

Zerlegung des Wassers durch Elektricität.

Die Zerlegung des Wassers durch Reibungselektricität entdeckten Deimann und Paets van Trooſtwyk 1789, die durch galvanische Nicholson und Carlisle 1800.

Erklärung der Wasserbildung bei der Verbrennung von Weingeist u. a.

Mit der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers hatte man nun auch ein Reagens auf den Wasserstoffgehalt der Körper gewonnen; Lavoisier zeigte sogleich 1783, im Weingeiste müsse Wasserstoff sein, denn bei dem Verbrennen bilde er Wasser, was nicht Abgeschiedenes sein könne, da man mehr Wasser erhalte, als der angewandte Weingeist gewogen habe. — Diese Wasserbildung bei der Verbrennung organischer Substanzen war schon viel früher bemerkt worden, aber unerklärt geblieben. C. J. Geoffroy hatte die Wasserbildung aus verbrennendem Weingeiste 1718 beschrieben; aber viel genauer ging Boerhave 1732 auf die Untersuchung dieser Erscheinung ein. Er verbrannte Weingeist, welcher durch langsame Destillation über Potasche rectificirt worden war, unter einem großen gläsernen Helm, und erhielt viel Wasser. An haec aqua in alcohole prius haeserit, nulla, nisi hac, arte separabilis? fragte er nun; an vis ignis comburens alcohol in aquam puram vera commutatione converterit? an aër inter ardendum hanc aquam suppeditaverit? alia dein exempla docebunt a prudentibus instituenda. Boerhave blieb bei der Thatsache stehen, und drückte diese zuletzt in einer Art aus, welche Aufmerksamkeit verdient, da sie von derjenigen nicht viel verschieden ist, in welcher später die erste Entdeckung der Bildung des Wassers angegeben wurde; unter pabulum ignis verstand Boerhave ungefähr, was Stahl und seine Anhänger Phlogiston nannten (vgl. Seite 117), und über das Factum der Wasserbildung äußerte er sich: Pabulum ignis, igne consumtum, aquam relinquit.

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

Alle diese Anwendungen der Erkenntniß, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff bestehe, ja diese Ansicht über die Zusammensetzung des Wassers selbst, wurden keineswegs sogleich allgemein anerkannt, sondern sie

erfuhren heftigen Widerspruch von 1784 an bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts. Mit der Erkenntniß der Zusammensetzung des Wassers wurde das letzte Hinderniß hinweggeräumt, an welches die antiphlogistische Theorie bisher noch angestoßen war (vgl. Seite 154 dieses Theils); die Anhänger des ältern Systems aber suchten dieses Hinderniß gegen die neue Lehre so lange als möglich in Kraft zu halten, und sie bestritten hartnäckig, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Die Versuche, welche diese Wahrheit anzeigten, wurden in der vielfältigsten Weise gedeutet; jeder Nebenumstand, jede secundäre Erscheinung wurde beachtet, um die Schlußfolgerung, welche für die Antiphlogistiker so günstig war, wankend zu machen. Am einfachsten war es, die Richtigkeit der Thatsachen, aus welchen diese Schlußfolgerung hervorging, geradezu zu leugnen; so z. B. behaupteten zwei Florentiner Aerzte, Giorgi und Cioni 1785, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühendes Eisen entstehe gar kein brennbares Gas, sondern eine Luft, welche aus gemeiner und dephlogistisirter (Sauerstoff) bestehe, was Klaproth 1786 widerlegte. — Einen größern momentanen Erfolg hatten die Versuche, jene Thatsachen theilweise zuzugestehen, sie nach phlogistischen Grundsätzen zu erklären, und der entgegengesetzten Erklärungsweise Einwürfe zu machen. Die hauptsächlichsten Ansichten dieser Art, welche die Phlogistiker gegen die Lehre von der Zusammensetzung des Wassers geltend zu machen suchten, bestanden in der Ausflucht, es werde bei der Verbrennung des Wasserstoffs kein Wasser erzeugt, sondern nur das in den Gasen enthaltene, an sich elementare, Wasser abgeschieden, und in der Behauptung, es bilde sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs überhaupt etwas Anderes als Wasser, es bilde sich dabei Kohlensäure oder Salpetersäure.

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers und Widerlegung derselben.

Daß das bei der Verbrennung des Wasserstoffs zum Vorschein kommende Wasser nicht gebildet, sondern nur abgeschieden, kein Product, sondern ein Educt sei, behauptete namentlich Scheele 1785. Er meinte, das Sauerstoffgas bestehe aus Wasser, wenig Phlogiston und einer gewissen salinischen Materie, und das erstere sei wohl dem Gewichte nach der bei weitem vorherrschende Bestandtheil; das Wasserstoffgas aber enthalte nur Wärme und Phlogiston, denn Wasser könne es, nach seinem geringen specifischen Gewichte zu urtheilen, nicht wohl enthalten. Bei der Verbrennung beider Gasarten setze sich das Wasser aus dem Sauerstoffgas ab, während alle sonst vorhandenen Bestandtheile sich zu Licht und Wärme vereinigen.

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

In ähnlicher Weise, die Uebereinstimmung zwischen dem Gewichte der verbrannten Gasarten und dem gebildeten Wasser gleich wenig berücksichtigend, äußerten sich Priestley und mehrere Andere, und Ersterer namentlich behauptete noch 1800 in seiner Schrift: The doctrine of phlogiston established and that of the composition of water refuted, das Wasser scheide sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs nur aus diesem und dem Sauerstoff aus, es sei diesen Gasen nicht bloß beigemischt, sondern ein wahrer Bestandtheil derselben; Wasser scheine ihm bei der Bildung aller Arten von Gas, und namentlich des Wasserstoffs, als ihr nothwendigster Bestandtheil in sie überzugehen, und sein Gewicht mache wahrscheinlich Alles aus, was sich an den Gasen durch Gewicht bestimmen lasse.

Was die Uebereinstimmung zwischen den Gewichtsverhältnissen angeht, so äußerte sich Priestley, er habe nie so viel Wasser dem Gewichte nach erhalten können, als die angewandten Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff betragen hätten. Ganz im Sinne der phlogistischen Theorie meinte er aber auch, es komme bei solchen Untersuchungen überhaupt gar nicht sowohl auf die Gewichtsverhältnisse, als auf die Qualität der sich bildenden Stoffe an. Wäre die Zusammensetzung des Wassers so, wie man es behaupte, so müsse sich bei der Zerlegung des Wassers stets Sauerstoff und Wasserstoff bilden, bei der Verbindung dieser beiden Gasarten aber nur Wasser. Beides aber finde nicht Statt. Man könne aus Wasser z. B. entzündliche Luft ohne Sauerstoffgas erhalten, wenn man Wasserdämpfe sehr langsam über glühende Kohlen streichen lasse; es bilde sich hierbei keine fixe Luft, also nichts, in was man nach der neuen Theorie Sauerstoff annehmen könne, sondern nur entzündliches Gas (Priestley hielt hier das sich entwickelnde Kohlenoxydgas für Wasserstoff). — Bei der Verbrennung des Wasserstoffs erhalte man immer, als das eigentliche Product der Verbrennung, Salpetersäure.

Daß dieses Product etwas Anderes als Wasser sei, hatten die Phlogistiker schon seit 1784 behauptet. Kirwan suchte in diesem Jahre gegen Cavendish zu erweisen, Kohlensäure bilde sich bei jeder Verbrennung, also auch bei der des Wasserstoffs. Diese Meinung lag nahe, da Kirwan den Wasserstoff als Phlogiston betrachtete, und da zugleich von Stahl's Zeiten her angenommen war, die Kohlen, welche doch bei der Verbrennung Kohlensäure bilden, seien überreich an Phlogiston. Zwischen Cavendish und Kirwan wurden in den Philosophical Transactions für 1784 mehrere Streitschriften über diesen Gegenstand gewechselt, ohne daß jedoch der

Letztere seine Ansicht aufgab. Noch in seinem Essay on Phlogiston (1787) behauptete er, daraus, daß sich aus brennbarer Luft und Sauerstoffgas bei der Glühhitze Wasser absetze, müsse man nicht schließen, daß sich aus diesen beiden Gasarten stets nur Wasser bilde; bei einem geringern Grade der Hitze bilde sich im Gegentheile Kohlensäure. Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

Weit mehr Anhänger hatte die Ansicht, das eigentliche Resultat bei der Verbrennung von Wasserstoff sei Salpetersäure. Priestley fand 1781, als er Knallgas in kupfernen Gefäßen detoniren ließ, in den Gefäßen eine blaue Flüssigkeit, deren chemische Natur er aber nicht bestimmen konnte; er wandte sich deßhalb an Keir, welcher darin Salpetersäure und Kupfer erkannte. Von dem Vorurtheile, welches dieses Resultat in ihm erzeugte, konnte sich Priestley nachher nie mehr lossagen. Auch Cavendish erhielt bei seinen Versuchen neben Wasser stets Salpetersäure, so viel, daß in einem Versuche dreißig Gran des sauren Wassers mit Kali neutralisirt zwei Gran Salpeter gaben; aber er wies nach, daß die Salpetersäure von der Verbindung des Stickstoffs, womit die Knallluft stets verunreinigt war, mit dem Sauerstoff herrührte. Er zeigte, daß wenn man möglichst reines Sauerstoffgas mit Wasserstoff detoniren läßt, sich nur wenig Säure bildet, deren Menge aber größer wird, wenn man dem Gasgemische vor der Detonation etwas Stickstoff zusetzt. Auch die französischen Chemiker erhielten bei ihren Versuchen meist Salpetersäure, erklärten sie aber ganz mit Cavendish's Ansicht übereinstimmend. Fourcroy, Vauquelin und Seguin fanden 1790, daß, wenn man die Verbrennung des Wasserstoffs sehr langsam vor sich gehen läßt, keine Salpetersäure gebildet wird. Priestley behauptete indeß fortwährend, daß die Säurebildung ein wesentlicher Erfolg der Verbrennung des Wasserstoffs sei, und mehrere Chemiker traten seiner Meinung bei, so z. B. Westrumb und Keir 1789; Berthollet setzte deßhalb zu jener Zeit die Gründe auseinander, weßhalb eine solche Ansicht nicht zulässig ist. Die meisten Chemiker erkannten auch nachher an, daß sich bei der Verbrennung des Wasserstoffs zunächst nur Wasser bilde; nur Priestley blieb mit Hartnäckigkeit noch 1800 dabei, Salpetersäure sei das wesentliche Erzeugniß, ohne indeß jetzt noch Anhänger zu finden.

So erschienen die hauptsächlichsten Hindernisse hinweggeräumt, welche der Anerkennung, das Wasser sei aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, bisher in den Weg gestellt wurden. Allein die Ansicht, das Wasser sei ein elementarer Stoff, hatte zu lange geherrscht, als daß nicht alle

Widersprüche gegen die Zusammensetzung des Wassers, und Widerlegung derselben.

irgend erdenkbaren Ideen aufgestellt worden wären, wie man diesen Satz noch länger vertheidigen könne. Es war um 1800 nicht mehr wohl möglich, mit Rücksicht auf die Gewichtsverhältnisse zu zweifeln, daß sich Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff bildet, ohne in diesen Gasen als Bestandtheil mit anderen wägbaren Substanzen verbunden enthalten zu sein; man versuchte jetzt, die Einfachheit des Wassers dadurch zu retten, daß man annahm, es sei in jenen Gasen mit unwägbaren und sich entgegengesetzten Principien verbunden enthalten. Ritter versuchte dies 1801; er goß in eine zweischenkliche Röhre concentrirte Schwefelsäure und dann in jeden Schenkel vorsichtig, um Vermischung zu verhüten, Wasser. Diese beiden Quantitäten Wasser betrachtete er als jetzt ganz getrennt; in die eine ließ er das positive, in die andere das negative Polende einer galvanischen Säule tauchen, und jenes Wasser verwandelte sich in Sauerstoffgas, dieses in Wasserstoffgas. Ritter schloß hieraus, Sauerstoffgas sei Wasser mit negativer, Wasserstoffgas sei Wasser mit positiver Elektricität verbunden; eine Ansicht, welche bei der rasch voranschreitenden Erkenntniß des Galvanismus sich bald unhaltbar zeigte. In ihrer Aufstellung sehen wir den letzten Versuch, die Zusammensetzung des Wassers zu leugnen.

Wasserstoffsuperoxyd.

Die Geschichte des Wasserstoffs und seiner wichtigsten Verbindung, des Wassers, wäre hiermit für unsern Zweck hinlänglich vollständig gegeben. Eine kurze Angabe nur über die Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds möge noch folgen. Thénard entdeckte diesen Körper 1818. Bei der Untersuchung, wie Säuren auf Baryumsuperoxyd einwirken, glaubte er zuerst, es bilden sich überoxydirte Säuren; bald jedoch erkannte er die Bildung einer neuen Verbindung aus Wasserstoff und Sauerstoff, deren chemisches Verhalten er vollständig erforschte.

Kohlenstoff und Verbindungen desselben.

Einleitung.

Die verschiedenen Arten, in welchen der Kohlenstoff vorkommt, wurden als zusammengehörig erkannt, der Kohlenstoff selbst als Bestandtheil vieler Verbindungen nachgewiesen, nachdem man die Zusammensetzung einer seiner Verbindungen, der Kohlensäure, kennen gelernt hatte. Da die Bildung dieser Säure die Reaction abgab, aus welcher man auf die Gegenwart von Kohlenstoff überhaupt schließen lernte, so müssen wir die Entwicklung ihrer Erkenntniß vor Allem betrachten.

Kohlensäure. Erkenntniß derselben.

Genauere Angaben über die Kohlensäure findet man nicht vor dem 17. Jahrhundert. Zwar rechnet Plinius unter die spiritus letales auch die gasförmigen Ausflüsse an solchen Orten, wo sich aus der Erde Kohlensäure entwickelt, ohne indeß an die Existenz einer besondern Luftart zu denken. Die Effervescenz von milden Alkalien mit Säuren war lange bekannt (vergl. Seite 8 und 25), ohne daß die hier entstehende Luft als eine eigenthümliche betrachtet wurde; ebenso wenig wurde der Erzeugung einer besondern Luftart bei der Verbrennung und der Gährung Beachtung geschenkt. Bei den arabischen Chemikern und bei den ersten Alchemisten des Abendlandes kommt gleichfalls meines Wissens Nichts vor, was für die specielle Geschichte der Kohlensäure Wichtigkeit hätte. Einen Ausgangspunkt, von welchem aus später viel für die Untersuchung dieses Körpers gethan wurde, finden wir zuerst bei Libavius angedeutet: die Beachtung einer eigenthümlichen Substanz in den säuerlichen Mineralwassern. Er nennt in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) als die Ursache des sauren Geschmacks der Säuerlinge bald die Bildung einer solchen Säure, welche durch Fäulniß entstehe, bald den Gehalt an mineralischen Säuren;

Libavius.

Erkenntniß der Kohlensäure.

die Säure der erstern Art wird von ihm als ein Spiritus bezeichnet. Er macht auf die große Flüchtigkeit dieses Spiritus aufmerksam, und scheint zu glauben, daß er als begeistendes Princip in dem Wasser enthalten sei, und nicht als ein ponderabler Bestandtheil. — So dürftig ist die Kenntniß der Kohlensäure bis zu dem 17. Jahrhundert.

Van Helmont.

Viel bestimmtere Erfahrungen über diesen Gegenstand zeigte bald darauf van Helmont. Unter den verschiedenen Luftarten, welche er als Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre bezeichnete (vgl. Theil I. Seite 121), ist es namentlich das kohlensaure Gas, welches er häufig so nannte und worüber er die meisten Beobachtungen anstellte. Dieses Gas entwickelt sich nach ihm aus kalkigen Substanzen und Alkalien mit Säuren: Acetum dum lapides cancrorum solvit, eructatur spiritus sylvester. Es entwickelt sich aus brennenden Kohlen: Carbo et universaliter corpora, quaecunque immediate non abeunt in aquam, necessario eructant spiritum sylvestrem. Ex LXII libris carbonis querni una libra cineris conflatur. Ergo LXI librae residuae sunt ille spiritus sylvestris. Es entwickelt sich bei der Gährung und findet sich deßhalb in Kellern; es ist die Luft, welche in der Hundsgrotte und an anderen Orten sich als erstickende zeigt; endlich kommt es in den Säuerlingen (von Spaa) vor: Spadanae spiritus acidi, ex embryonato sulphure enati, bullas atque sylvestre gas excitant, ac tandem se vasi effigunt. Van Helmont wußte von dieser Luftart, daß sie auf Thiere erstickend und auf die Flamme verlöschend wirkt.

Die chemische Kenntniß der Kohlensäure wurde in der nächsten Zeit nach van Helmont nur wenig erweitert. Wren's und J. Bernoulli's Versuche, deren ich schon Seite 180 f. erwähnt habe, zeigten zwar, daß sich aus gährenden Flüssigkeiten und aus milden Alkalien und Kreide durch Säuren ein luftförmiger Körper entwickeln läßt, ohne jedoch die chemischen Eigenschaften desselben näher zu bestimmen. Genauere Angaben machte Fr.

Fr. Hoffmann.

Hoffmann über die Eigenschaften der in Mineralwassern vorkommenden Kohlensäure, in mehreren seiner kleinen Abhandlungen über einzelne Gesundbrunnen; diese Luftart heißt bei ihm (vgl. unten die verschiedenen Benennungen) am häufigsten Principium spirituosum oder Spiritus mineralis. Sie entwickelt sich aus dem Mineralwasser in Blasen, und zwar manchmal so heftig, daß sie die Gefäße, worin jenes eingeschlossen ist, zersprengt: Sunt hae bullulae nihil aliud, quam subtilissima illa aetherea sub-

Erkenntniß der Kohlensäure. Fr. Hoffmann.

stantia, aquae poros incolens. — Idem quoque spirituosus elasticus aether in causa est, cur vitra vel lagenae angustioris orificii, acidulis penitus repletae, si arctius obturentur, saepius diffringi soleant. Hoffmann hält diese Luftart für eine schwache Säure, weil sie blaue Pflanzenfarben röthet (rationem hujus phaenomeni si inquirimus, procul dubio haec suggerenda erit, quod spiritus mineralis indolis fuerit acidiusculae), und weiß, daß sie das Eisen in den Stahlwassern aufgelöst enthält, welches Metall bei dem Entweichen jener flüchtigen Säure niederfällt (exhalante spirituoso elemento, ad ima defertur levissimus et tenuissimus croceus pulvis. Generosum enim illud principium, quum scobem illam martialem compedibus suis intra aquarum nexum detineat, discessu suo, ut aquae vehiculum haec deserat, efficit).

Hales (vgl. Seite 182) erhielt in mehreren seiner Versuche Kohlensäure, ohne diese jedoch von der gemeinen Luft zu unterscheiden. Er bemerkte, daß das Wasser der Sauerbrunnen viel mehr Luft in sich enthalte, als gewöhnliches Wasser, und glaubte, jene verdanken diesem größern Gehalt an Luft ihren eigenthümlichen Geschmack. Auch Boerhave unterschied 1732 das Gas sylvestre von der gemeinen Luft nur nach der erstickenden Wirkung des erstern. Ebenso verwechselte beide der Franzose Venel (später Professor in Montpellier), welche 1750 zwei Abhandlungen über die Säuerlinge vor der Pariser Akademie las. Er behauptete gegen Hoffmann, in den Sauerbrunnen sei Nichts, was den Namen einer Säure verdiene; ihre ausgezeichneten Eigenschaften erhalten sie nach ihm nur durch ihren großen Gehalt an Luft, und diese hielt Venel für identisch mit der atmosphärischen. Nicht in der Absicht, eine besondere Art von Luft mit Wasser zu verbinden, sondern nur der bequemern Operation wegen, schlug Venel vor, Wasser in der Art mit Luft zu sättigen und künstliche Säuerlinge zu bereiten, daß man gleiche Theile Soda und Salzsäure in einem sogleich zu verschließenden Gefäße mit Wasser zusammenbringe.

Die Ansichten, welche Venel hier entwickelt hatte, fanden in verschiedener Art Widerspruch; Einige behaupteten, der Geschmack der Säuerlinge komme nicht von der darin enthaltenen Luft; Andere, dies sei zwar der Fall, aber diese Luft sei von der gemeinen Luft verschieden. Zu den Ersteren gehörte Demachy, welcher in seinen Anmerkungen (1757) zu Juncker's Conspectus Chemiae meinte, es sei eine falsche Hypothese, als Ursache eines Geschmacks einen Körper zu betrachten, der vollkommen geschmack-

Erkenntniß der Kohlensäure.

los sei; niemals könne die alleinige Beimischung von Luft einen Körper sauerschmeckend machen. Gründlichere Kenntnisse über den eigentlichen Bestandtheil der Sauerbrunnen, obgleich sie nicht ursprünglich in dieser Richtung gehalten waren, verbreiteten Black's Arbeiten über die Kohlensäure (1757). Wie er dieses Gas als einen Bestandtheil der milden Alkalien erkannte, haben wir schon in der Geschichte der Ansichten über die Kaustícität (Seite 32 ff. dies. Theils) betrachtet. Black zeigte, daß diese Luftart von der gemeinen Luft, was chemische Eigenschaften und Wirkungen auf Athmen und Verbrennung angeht, verschieden ist; daß dieselbe Luftart, welche er aus kohlensauren Alkalien durch Säuren entbinden konnte, sich auch bei der Gährung, bei der Verbrennung von Kohlen und bei dem Athmen bildet. Als das hauptsächlichste Kennzeichen dieser Luftart betrachtete Black ihr Vermögen, mit Alkalien und mit Kalk Verbindungen einzugehen, und namentlich den letztern aus dem Kalkwasser niederzuschlagen (die Bildung von Kohlensäure bei dem Athmen bewies er z. B., indem er die Luft durch ein Glasrohr ausathmete, welches in Kalkwasser tauchte, wo ein Niederschlag entstand); von diesem Vermögen, an Alkalien sich binden zu lassen, nannte Black diese Luftart gebundene Luft, fixe Luft; er sprach überdieß noch aus, daß sie die Alkalien bis zu einem gewissen Grade neutralisirt, also in einiger Hinsicht die Eigenschaften einer Säure hat.

Black.

Diese Untersuchung Black's, der Grundstein unserer Kenntnisse über die Kohlensäure, wurde nun rasch vervollständigt. Daß einige Chemiker, welche Black's Ansichten über die Kaustícität theilten, doch die fixe Luft für nicht wesentlich von der atmosphärischen verschieden hielten, habe ich bereits (Seite 184) erwähnt. Unter Denjenigen, welche zunächst zur Anerkennung der fixen Luft als eines eigenthümlichen Körpers hinwirkten, ist Macbride *) hervorzuheben, dessen Experimental Essays über diesen Gegenstand 1764 erschienen. Er untersuchte genauer die Bildung der fixen Luft bei der Gährung oder Fäulniß vegetabilischer und thierischer Substanzen; er wies nach,

*) David Macbride, geboren 1726, starb als berühmter Wundarzt zu Dublin 1778. Seine Experimental Essays on the following subjects: 1) On the fermentation of alimentary mixtures; 2) On the nature and properties of fixed air; 3) On the respective powers and manner of acting of the different kinds of antiseptics; 4) On the scurvy, with a proposal for trying new methods to prevent or cure the same at sea; 5) On the dissolvent power of quick-lime (1764) wurden 1766 in das Französische und 1770 in das Deutsche übersetzt.

daß im frischgelassenen Blute Kohlensäure befindlich ist. Indem er die Fäulniß als auf einer Entwicklung von fixer Luft beruhend betrachtete, erklärte er die zerstörende Wirkung des Aetzkalks auf thierische Körper, weil dieser durch seine Verwandtschaft zur fixen Luft ihre Bildung, also Fäulniß, in hohem Grade befördere. Daß die fixe Luft im Gegentheil fäulnißwidrig wirkt, erkannte er zuerst. Vollständiger als Black, welcher schon aus dem allmäligen Mildwerden des gebrannten Kalks an der Luft auf einen Gehalt der Atmosphäre an fixer Luft geschlossen hatte, bewies Macbride auch diese Wahrheit, auf Versuche mit Kalk und mit ätzenden Alkalien gestützt. Erkenntniß der Kohlensäure.

Auf Macbride folgte Cavendish (1766), dessen Versuche über diesen Gegenstand schon im I. Theile, Seite 232, Besprechung fanden. Was man bisher über die fixe Luft erkannt hatte, diente jetzt auch zur besseren Einsicht in die Bestandheile der Mineralwasser. Cavendish bewies 1767, daß die fixe Luft zwar Kalk und Bittererde aus ihrer Auflösung in Wasser fällt, in großerer Menge vorhanden aber diesen Niederschlag wieder auflöst; er erklärte so, wie sich diese Erden in natürlich vorkommenden Wassern vorfinden können, und weßhalb sie sich bei dem Kochen niederschlagen. Der Engländer Lane zeigte 1769 (was schon Fr. Hoffmann geglaubt hatte), daß die fixe Luft in den Stahlwassern das Auflösungsmittel des Eisens ist, und er fand, daß das mit solcher Luft gesättigte Wasser auch das Zink auflöst. Cavendish.

Eine vollständigere Geschichte der fixen Luft gab nun (1774) Bergman. Er nannte diesen Körper von seinem Vorkommen in der Luft acidum aëreum, Luftsäure. Er wies nach, daß in der Atmosphäre keine Schwefelsäure enthalten ist (was Stahl [vergl. Seite 196] behauptet hatte); reines Alkali, welches vier Jahre lang der Luft ausgesetzt gewesen war, hatte keine Spur von Schwefelsäure aufgenommen. Er bewies überzeugend, daß das in den milden Alkalien enthaltene Gas eine Säure ist; er wiederholte die Versuche über die Auflösungskraft, welche dieses Gas in Wasser gelöst auf Eisen, Zink, Mangan, kohlensauren Kalk und kohlensaure Bittererde ausübt. Er schrieb dem Gehalte an diesem Gase den erfrischenden Geschmack der Sauerbrunnen zu. Er führte den Beweis, daß dieses Gas in der Atmosphäre vorhanden ist, durch die Beobachtungen, daß die ätzenden Alkalien und gebrannter Kalk an der Luft milde werden, daß Kieselerde, in Kali aufgelöst, sich an der Luft allmälig abscheidet, daß hier, mit einem Worte, dieselben Wirkungen langsam eintreten, welche man durch Bergman.

Erkenntniß der Kohlensäure.

Zuleiten von vielem kohlensauren Gase schneller hervorbringen kann; er rechtfertigte so die Bezeichnung Luftsäure, womit er jenes Gas belegte. Er untersuchte die Ursache des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre, und glaubte sie hauptsächlich in dem Athmungsproceß zu finden.

Auch Priestley beschäftigte sich zu jener Zeit (von 1767 an) mit der Untersuchung der Kohlensäure; seine Versuche gingen im Anfange hauptsächlich darauf, die beste Methode zur Sättigung des Wassers mit diesem Gase aufzufinden; was er später darüber äußerte, findet seinen Platz besser bei der unten folgenden Betrachtung der Ansichten über die Constitution der Kohlensäure. — Lavoisier's Untersuchung über diesen Körper in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774) diente zur Bestätigung der Black'schen Lehre.

Das Vorstehende zeigt, wie die Kohlensäure als ein eigenthümlicher Körper erkannt wurde. Bis zu 1823 kannte man sie nur im gasförmigen Zustande; in diesem Jahre condensirte sie Faraday zu einer Flüssigkeit, zu einem festen Körper Thilorier 1835.

Benennungen.

Ehe ich über die theoretischen Ansichten über die Constitution der Kohlensäure berichte, will ich noch die verschiedenen Benennungen derselben hier zusammenstellen. Außer den Namen Spiritus sylvestris oder Gas sylvestre heißt das kohlensaure Gas bei van Helmont manchmal auch Gas carbonum, vinorum, uvarum, musti u. s. w. Bei Fr. Hoffmann heißt es Principium spirituosum und Spiritus mineralis, seltener Spiritus sulphureus, aethereus oder elasticus. Die Benennungen als fixe Luft durch Black, und als Luftsäure durch Bergman wurden schon oben angeführt. Unter den vielen anderen Namen, welche um 1780 für dieses Gas vorgeschlagen wuroen, hebe ich hier noch folgende hervor. Von dem Ursprunge desselben nannte es der Engländer Keir in seinem Treatise on the various Kinds of Gases (1777) Calcareous Gas, Kalkgas, der Franzose Bucquet (1773) acide crayeux, Kreidesäure. Für diese letztere Benennung erklärte sich auch Lavoisier in seiner Abhandlung über das Athmen der Thiere (1777). Sehr oft findet man diese Luftart aber auch als mephitische bezeichnet, und die Unbestimmtheit dieses Namens macht eine genauere Besprechung nothwendig. Mephitis hieß bei den Römern jede schädliche und erstickende Ausdünstung aus der Erde. Daher wurden die (Kohlensäure enthaltenden) Ausdünstungen in der Nähe der Vulcane Mofetten genannt; Lavoisier wandte diese Benennung auch auf das Stickgas

an (vergl. Seite 205). Es trat jetzt eine große Verwirrung in der Bedeutung des Namens: »mephitische Luft« ein; Einige bezeichneten damit das Stickgas, mehrere noch das Kohlensäuregas, welches namentlich Guyton de Morveau (1782) als acide mephitique benannte. Morveau schlug vor, alle kohlensaure Salze gemeinsam Mephites zu nennnen, und z. B. das Mephite de potasse von dem Mephite d'ammoniaque zu unterscheiden. Bei anderen Schriftstellern, namentlich mehreren Deutschen um 1780, bedeutet hingegen Mephitis jede unathembare Luftart, und da wird das kohlensaure Gas als Mephitis vinosa von dem Wasserstoffgas als Mephitis inflammabilis unterschieden. Der vielfachen Verwechselungen, die hieraus, namentlich für das Stickgas und die Kohlensäure, hervorgingen, habe ich schon Seite 215 f. erwähnt. Ihnen wurde vorgebeugt, als Lavoisier in seiner Abhandlung über die Entstehung der Luft, welche man bisher als fixe Luft oder Kreidesäure benannt habe (in den Pariser Memoiren für 1781 publicirt, aber erst nach der Entdeckung der Bestandtheile des Wassers, nach 1783, ausgearbeitet), den Namen acide carbonique oder Kohlensäure vorschlug, welcher später in die antiphlogistische Nomenclatur aufgenommen wurde.

Benennungen der Kohlensäure.

Die Kohlensäure scheint man zuerst für etwas Schwefliges gehalten zu haben, wie man denn früher jede unbekannte Säure auf die Schwefelsäure zu beziehen suchte. Darauf deutet hin des van Helmont oben (Seite 280) angeführter Ausspruch, daß das Gas der Mineralwasser dem Schwefel seinen Ursprung verdanke; darauf deutet hin Fr. Hoffmann's Benennung der Kohlensäure als Spiritus sulphureus. Stahl meinte, der eigenthümliche Bestandtheil der Säuerlinge sei keine Schwefelsäure, ließ aber die Natur desselben unbestimmt, und rechnete ihn im Allgemeinen den Mineralsalzen zu; in seinem Specimen Becherianum (1702) sagt er: Accenseri salibus mineralibus summo jure debet sal illud, quod acidulis multum favet, compositae potius quam nude acido sulphureae seu vitriolicae indolis. Oben schon sahen wir (Seite 281), wie später dieses Gas als von der gemeinen Luft nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Ansichten über seine Constitution wurden erst wieder seit 1770 etwa geäußert; Black und Cavendish hatten sich bei ihren Arbeiten (1755 und 1766) hierüber nicht ausgesprochen. Wenig Beachtung verdient die Meinung, welche Sage 1773 geltend zu machen suchte, daß die Kohlensäure Salzsäure sei, die durch Phlogistisirung Luftgestalt erhalten habe, und daß hierauf die sauren Eigenschaften jenes Körpers beruhen; nach ihm könnte

Ansichten über ihre Constitution.

Constitution der Kohlensäure.

man Salzsäure in Kohlensäure umändern, wenn man die erstere durch Destillation über Sand, der mit Oel getränkt sei, phlogistisirte.

Lavoisier's Entdeckung ihrer Bestandtheile.

Gleich nach der Entdeckung des Sauerstoffs sprach Lavoisier die Ansicht über die Natur der Kohlensäure aus, welche noch als richtig anerkannt ist. In seinem (um Ostern 1775 der Akademie vorgelesenen) Mémoire sur la nature du principe, qui se combine avec les métaux pendant leur calcination beschreibt er, wie Queckſilberoxyd für sich erhitzt Sauerstoffgas entwickelt, mit Kohle erhitzt hingegen Kohlensäuregas. Er bemerkt am Ende seiner Abhandlung, aus diesem Versuche gehe hervor, daß das kohlensaure Gas das Resultat der Verbindung von Kohle mit dem zum Athmen tauglichen Theil der Atmosphäre sei. Diese Behauptung wiederholte er in seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777). In der Abhandlung über die Wärme, welche von Lavoisier und La Place gemeinschaftlich 1783 der Akademie vorgelegt wurde (sie steht in den Memoiren derselben für 1780), wird das quantitative Verhältniß der Bestandtheile der Kohlensäure zuerst angegeben, jedoch undeutlich. 1 Gewichtstheil Kohle soll 3,3167 Sauerstoff bei dem Verbrennen verzehren, und 3,6715 Kohlensäure bilden (es ist nicht angegeben, wohin der übrige Kohlenstoff komme); 10 Gewichtstheile Kohlensäuregas enthalten 9 Theile Sauerstoff und 1 Theil eines Elements, welches die Kohle liefere; doch sei dieses nur eine ungefähre Bestimmung. In der Abhandlung über die Zerlegung des Wassers (im Herbste 1783 der Akademie vorgelesen, in den Memoiren für 1781 gedruckt) beschreibt Lavoisier einen Versuch, wo er eine bestimmte Menge von Kohle durch Erhitzen mit Mennige verbrannte; er folgerte daraus, die Zusammensetzung der Kohlensäure sei 72,1 Sauerstoff auf 27,9 Kohle (richtig 72,7 auf 27,3). In einer spätern Abhandlung über die Kohlensäure, welche in demselben Jahrgange der Memoiren publicirt wurde, gaben die Versuche für das Verhältniß ihrer Bestandtheile 23,5 bis 28,9 Kohlenstoff auf 76,5 bis 71,1 Sauerstoff; Lavoisier nahm das Verhältniß 28 zu 72 als das annähernd richtigste. Dieses letztere Verhältniß legte auch Lavoisier seinen Berechnungen zu Grunde, um bei der Verbrennung organischer Substanzen aus der gebildeten Menge Kohlensäure auf den Kohlenstoffgehalt zu schließen (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1784). Dasselbe Verhältniß wird in den ersten Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie angegeben: das Atomgewicht der Kohle = 5 gesetzt, würde das des Sauerstoffs hiernach = 6,5 sein, und dieses Verhältniß der Atomgewichte beider Substanzen

stellte Dalton in seiner ersten Tafel der Atomgewichte (vgl. Theil II. Seite 371) auf. Constitution der Kohlensäure.

Wie die Annahme des Atomgewichts der Kohle nachher noch verändert wurde, geht aus den im II. Theile, Seite 371 — 384, mitgetheilten Atomgewichtstabellen hervor. So interessant diese Bestimmung in der letztern Zeit geworden ist, so ist doch hier nicht auf eine Herzählung aller einzelnen Versuche, dieses Atomgewicht festzusetzen, einzugehen. Lavoisier's Bestimmung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure kam überdies der jetzt als richtig erkannten bereits sehr nahe.

Was die Volumverhältnisse bei der Bildung der Kohlensäure betrifft, so war Lavoisier's Bestimmung weniger genau. Schon bei seinen Versuchen über die Verbrennung des Diamants (1776) gab er an, die Luft verliere an Umfang, wenn sie durch Entzündung des Diamants in ihr in Kohlensäure umgeändert werde; in seiner spätern Abhandlung über die Kohlensäure bestimmte er diese Volumsveränderung dahin, daß aus 114 Volumtheilen Sauerstoffgas 109 Volumtheile Kohlensäure werden.

Die Ansichten der Phlogistiker über die Zusammensetzung der Kohlensäure waren denen Lavoisier's nicht ganz so entgegengesetzt, als es sonst der Fall zu sein pflegte; doch weichen auch hier ihre Ansichten unter sich bedeutend ab. Ich erwähne nur kurz der Behauptungen, daß die Kohlensäure eigentlich nur eine abgeänderte andere, schon länger bekannte, Säure sei. Sage hatte 1773 gemeint (Seite 285), sie sei phlogistisirte Salzsäure; Priestley stellte 1774 die Ansicht auf, sie sei eine Modification der Schwefel- oder Salpetersäure, je nachdem man die eine oder die andere Säure zu ihrer Entwicklung angewandt habe; und noch 1787 glaubten Deimann und Paets van Troostwyk, die Kohlensäure bestehe immer aus der zu ihrer Entwicklung angewandten Säure und Phlogiston; in der aus Kreide durch Glühen erhaltenen aber wollten sie Salpetersäure nachgewiesen haben. — Viel verbreiteter war die Ansicht, die Kohlensäure bestehe aus Sauerstoff und Phlogiston; nur weigerte man sich, unter diesem Phlogiston speciell den gewöhnlichen Kohlenstoff zu verstehen. Diese Ansicht gründete sich darauf, daß bei der Phlogistisirung der Luft (bei dem Verbrennen kohlenstoffhaltiger Substanzen in ihr) der Sauerstoff verschwindet und fixe Luft mit Stickgas übrig bleibt. Macquer, später auch Priestley und viele Andere waren der Meinung, Kohlensäure und Stickstoff seien Verbindungen von Phlogiston mit Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen. Priestley meinte Ansichten der letzten Phlogistiker.

Ansichten der letzten Phlogistiker über die Constitution der Kohlensäure.

nun, die Kohlensäure sei ein Mittelding zwischen Sauerstoff und Stickstoff; Macquer hingegen hielt den Stickstoff für das Mittelding zwischen Kohlensäure und Sauerstoff. Scheele stimmte hiermit insoweit überein, als der Stickstoff mit der Kohlensäure die Eigenschaft theile, ein Licht auszulöschen, und mit Sauerstoff die, Kalkwasser nicht zu trüben; aber während Macquer annahm, Sauerstoff enthalte kein Phlogiston, Stickstoff mehr, und Kohlensäure am meisten, glaubte Scheele, in der Kohlensäure sei kein Phlogiston, aber wohl in dem Sauerstoff. — Hauptsächlich wurde die Ansicht, Kohlensäure sei phlogistisirter Sauerstoff, durch Kirwan seit 1780 geltend gemacht: Kohlensäure bilde sich, wenn man ein Metall verkalke, d. h. seines Phlogistons beraube, und bleibe mit dem Metallkalke vereinigt; ebenso sei Kohlensäure in allen Säuren enthalten; sie sei zusammengesetzt aus 14,7 Phlogiston auf 85,3 Sauerstoff. Kirwan's Ansichten, deren ausführliche Entwicklung hier zu weit führen würde, wurde vertheidigt von Priestley in einigen seiner späteren Schriften, von Fontana, Volta, Watt, Westrumb und vielen Anderen; bestritten von Scheele, Cavendish, Gren und Mehreren. Alle diese widersprechenden Meinungen, deren Zahl sich leicht durch Berücksichtigung weniger ausgezeichneter Chemiker der damaligen Zeit vermehren ließe, verschwanden endlich vor der Anerkennung der wahren Zusammensetzung der Kohlensäure, wie diese schon Lavoisier angegeben hatte, und diese Anerkennung erfolgte hauptsächlich, nachdem man die Kohlensäure zerlegen, den Kohlenstoff aus ihr isolirt darstellen konnte. Dies wurde zuerst durch Smithson Tennant bewirkt, welcher 1791 die Analyse ausführte, indem er Phosphordämpfe über glühenden kohlensauren Kalk leitete.

Kohlenstoff.

Aus der Bildung von Kohlensäure wurde nun erkannt, welche Substanzen Kohlenstoff enthalten, und was als reiner Kohlenstoff zu betrachten sei. Wir wollen hier einige Angaben über die Erkenntniß der organischen Kohle, des Graphits und des Diamants zusammenstellen.

Organische Kohle. Zusammensetzung.

Die organische Kohle zog früher die Aufmerksamkeit der Chemiker hauptsächlich dadurch auf sich, daß sie sich für sie als ein vollkommen unauflöslicher Körper erwies. Zu den wunderbaren Eigenschaften des allgemeinen Auflösungsmittels, des Alkahests, wurde daher auch gerechnet, daß es selbst Kohlen auflösen solle (vgl. Seite 242 f. des II. Theils). In der phlogistischen Theorie erlangte die Kohle viele Wichtigkeit, weil man sie als den an Phlogiston

reichsten Körper betrachtete. — Bei seinen Versuchen über die Bildung der Kohlensäure (1784) bemerkte Lavoisier, daß gewöhnliche Kohle bei dem Verbrennen außer dieser Säure auch Wasser giebt; er schloß hieraus auf den Wasserstoffgehalt der organischen Kohle, welcher sich manchmal bis auf $^1/_8$ ihres ganzen Gewichts belaufen könne; doch glaubte er, daß man den Wasserstoff durch starkes Calciniren ganz austreiben könne. Kirwan zeigte hingegen 1785, daß selbst Kohle, welche sehr lange bei Rothglühhitze calcinirt worden sei, bei dem Erhitzen mit Schwefel Schwefelwasserstoff ausgebe, was Berthollet 1802 bestätigte; auch Cruikshank fand 1801, daß noch so stark calcinirte Kohle bei dem Erhitzen mit einem Metalloxyd etwas Wasser erzeugte. So wurde der Wasserstoffgehalt der organischen Kohle erwiesen und später noch mehrfach bestätigt. — Daß die thierische Kohle gewöhnlich Stickstoff enthält, ihn aber bei starkem Glühen vollständig verliert, zeigte Buffy 1822. — Früher hatte Guyton de Morveau (1799) die organische Kohle und den Graphit als Kohlenstoffoxyde betrachtet, und nur den Diamant als reinen Kohlenstoff. Zusammensetzung der Kohle.

Fontana entdeckte 1777, daß die Kohle, wenn sie frischgeglüht unter Quecksilber erkaltet wird, das Vermögen hat, jede Luftart zu absorbiren. Gleichzeitig bemerkte Scheele diese Wirkung der frischgeglühten Kohle auf atmosphärische Luft. Fontana's Versuche wurden durch Priestley und Andere bestätigt; der Graf von Morozzo wies 1783 nach, daß die Absorption verschieden groß sei, je nach der verschiedenen Natur der Gasarten und der angewandten Kohle selbst. Genauere Versuche darüber machte Th. v. Saussure 1812 bekannt. Absorptionsvermögen.

Die reinigende Wirkung, welche Holzkohle auf schmutzige Flüssigkeiten ausübt, entdeckte Lowitz in Petersburg 1785; auf die kräftigere Wirkung der thierischen Kohle machte Figuier 1810 aufmerksam.

Daß der Graphit im Wesentlichen Kohlenstoff ist, wurde 1779 erkannt. — Unmöglich ist es, zu entscheiden, ob die Alten mit einer der Benennungen, welche bei ihnen für metallisch aussehende abfärbende Substanzen gebraucht sind (plumbago, molybdaena, molybdoides u. a.), das Reißblei oder den Graphit besonders bezeichnet haben, oder ob er ihnen nur bekannt war (auf diese Namen werde ich bei der Geschichte des Molybdäns zurückkommen). Die ersten zuverlässigen Angaben über die Bekanntschaft mit diesem Mineral leiten sich aus den Schriftstellern ab, welche unzweideutig der Bleistifte erwähnen. Zuerst thut dieses Conrad Geßner, wel- Graphit.

Graphit. cher in seinem Buche de rerum fossilium figuris (1565) einen solchen Bleistift abbilden ließ, und dazu bemerkt: Stylus inferius depictus ad scribendum factus est, plumbi cujusdam (factitii puto, quod aliquos stimmi Anglicum vocare audio) genere, in mucronem derasi, in manubrium ligneum inserti. Ausführlicher beschreibt das Reißblei Cäsalpinus in seiner Schrift de metallicis (1596): Puto molybdoidem esse lapidem quendam in nigro splendentem colore plumbeo, tactu adeo lubrico, ut perunctus videatur, manusque tangentium inficit, colore cinereo, non sine aliquo splendore plumbeo.

Seit jener Zeit ist das Reißblei bekannt, allein seine chemische Natur wurde erst viel später entdeckt. Man hielt es für eine dem Talk verwandte Substanz, wegen der Aehnlichkeit, die es mit diesem in der Weichheit und bei dem Anfühlen, auch hinsichtlich der Feuerbeständigkeit, hat; es verglich es damit schon der Italiener Imperato 1599, und noch Wallerius ordnete das Reißblei um 1760 dem Talke zu. Allgemein war aber auch die Ansicht verbreitet, der erstere Körper enthalte Blei; darauf deuten hin die Namen Plumbago und Reißblei, welcher letztere aus der italienischen Bezeichnung grafio piombino entstanden zu sein scheint, die schon im 16. Jahrhundert, in Imperato's Historia naturale (1599), vorkommt; ebenso wie die zwei letzteren Benennungen auf den Gebrauch des Minerals hindeuten, thut dies auch das Wort Graphit (γράφω, ich schreibe).

Pott suchte 1740 zu zeigen, daß das Wasserblei oder Plumbago kein Blei enthalte; aber seine Untersuchung ist der Art, daß sich kaum mit Sicherheit angeben läßt, ob er Graphit oder Schwefelmolybdän (welche beiden Substanzen damals stets noch verwechselt wurden) vor sich gehabt hat. Die Confusion in dieser Beziehung dauerte fort, bis Scheele die wahre Constitution des Schwefelmolybdäns und des Graphits kennen lehrte. Von dem letztern zeigte er 1779, daß er bei dem Verbrennen mit Salpeter sich fast ganz in Kohlensäure verwandle, und daß er, mit Arsenikſäure erhitzt, diese unter Entwicklung von Kohlensäure zu arseniger Säure mache; er schloß, der Graphit sei eine Art mineralischer Kohle, welche viele fixe Luft (Kohlensäure) und Phlogiston enthalte. Das Eisen, welches er gleichfalls in dem Graphit wahrgenommen hatte, erklärte er für einen unwesentlichen Bestandtheil desselben; endlich schloß er noch, auch in dem Gußeisen sei Graphit enthalten.

Diamant. Um diese Zeit war auch schon der Diamant als reiner Kohlenstoff erkannt. — Seit den ältesten Zeiten als Kostbarkeit geschätzt, war der Dia-

mant zugleich auch als eins der unvergänglichsten Dinge betrachtet worden, zu welcher Ansicht vorzüglich seine große Härte Anlaß gegeben hatte. Ueber seine chemische Beschaffenheit wird lange nichts Bestimmtes ausgesprochen; bis zu 1770 etwa scheint man ihn den kieseligen Körpern beigezählt und als eine reinere und härtere Art von Bergkrystall betrachtet zu haben. Bergman bewies bald darauf (1777), durch die Untersuchung, wie sich der Diamant vor dem Löthrohr zu Flüssen verhält, daß Kieselerde nicht in ihm enthalten sein könne, und nahm eine besondere Erde, die terra nobilis oder Edelerde, als seinen hauptsächlichsten Bestandtheil an; als aber fast gleichzeitig die Verbrennbarkeit des Diamants außer Zweifel gesetzt wurde, so ordnete ihn Bergman (in seiner Sciagraphia 1782) den Erdharzen zu. Diamant.

Die Verbrennlichkeit des Diamants war schon früher erkannt worden, ohne daß sich jedoch die Chemiker viel darum bekümmert hätten. Kunkel zwar sagte noch bestimmt aus, der Diamant sei im Feuer unveränderlich, wie er aus den Versuchen wisse, die durch Herzog Friedrich von Holstein veranlaßt worden seien, wo Kunkel's Vater Diamanten beinahe dreißig Wochen in seinem Goldofen erhitzt habe. Doch vermuthete schon Newton aus dem großen Refractionsvermögen des Diamants, er möge verbrennlich sein, und die Versuche, welche auf Veranlassung des Großherzogs Cosmus III. von Toscana zu Florenz durch Averami und Targioni 1694 und 1695 angestellt wurden, zeigten, daß der Diamant in dem Focus eines starken Brennglases völlig verschwindet. Einer der Nachfolger jenes Fürsten, der nachherige deutsche Kaiser Franz I., ließ 1751 diese Versuche in der Art wiederholen, daß für ungefähr 6000 Gulden Diamanten und Rubine während 24 Stunden in heftigem Feuer gehalten wurden; die Diamanten verschwanden hierbei vollständig, die Rubine erlitten keine Veränderung. Diese letzteren Versuche sollen dadurch veranlaßt worden sein, daß Kaiser Franz von einem Unbekannten eine Vorschrift zum Zusammenschmelzen der Diamanten erhalten hatte, welche man prüfen wollte.

Nun fingen auch die Naturforscher an, mit dieser Erscheinung sich zu beschäftigen. D'Arcet beschrieb 1766 in seinem Mémoire sur l'action d'un feu égal, violent — — sur un grand nombre de terres, de pierres etc. Versuche, in welchen er Diamanten durch das Feuer eines Porzellanofens verflüchtigt hatte; die Verflüchtigung fand Statt, wenn der Diamant in ganz verschlossenen oder wenn er in durchlöcherten Porzellantiegeln erhitzt worden war. Die Pariser Akademie, welcher er seine Versuche

Diamant. vorlegte, verlangte eine Wiederholung derselben, und d'Arcet fand jetzt, daß der Diamant in einer vollkommen luftdicht schließenden Hülle von Porzellanmasse sich nicht verflüchtigte. Jetzt beschäftigten sich viele Chemiker mit der Untersuchung dieser Verflüchtigung. Macquer beobachtete in einem mit d'Arcet, Rouelle und Anderen angestellten Experimente zuerst (1771), daß der Diamant bei seiner Verflüchtigung mit einer Flamme umgeben ist; es war dies die erste Beobachtung, daß der Diamant wirklich verbrennt. Sie wurde bald bestätigt durch Macquer selbst in Gemeinschaft mit Cadet und Lavoisier, durch d'Arcet und Rouelle und Andere. Es zeigte sich, daß der Diamant nur bei Berührung mit Luft verschwindet und dabei verbrennt. 1773 stellte Lavoisier mit Macquer, Cadet, Brisson und Baumé Versuche an, wo der Diamant der Wirkung eines großen Brennglases ausgesetzt wurde. Sie constatirten aus Beobachtungen, wo der Diamant sich bei der Verbrennung in einer mit Wasser oder Quecksilber abgesperrten Glocke befand, daß sich bei seiner Verbrennung Kohlensäure bildet, gerade so, als ob man Kohle zu den Versuchen anwende.

Es wurde darauf hin der Diamant mit der Kohle zusammengestellt. Ihre Identität wurde später noch durch viele Beobachter außer Zweifel gestellt. Smithson Tennant, welcher Diamanten mittelst Salpeter oxydirte, zeigte (1796), daß gleiche Gewichte von Kohle und Diamant gleichviel Kohlensäure geben. Die Identität wurde weiter bestätigt durch Guyton de Morveau 1799 (wo er Schmiedeisen durch Behandlung mit Diamant in Stahl verwandelte) und 1808, durch Mackenzie 1800, durch Allen und Pepys 1807, welche aus Graphit, Holzkohle und Diamant nahe dieselbe Menge Kohlensäure durch Verbrennung erhielten; durch H. Davy 1814, der sich zu Florenz desselben Brennglases dazu bediente, welches bei den Versuchen unter Cosmus III. 1694 angewandt worden war. Es wurde durch diese Versuche zugleich die Unrichtigkeit der Vermuthung dargethan, welche Biot und Arago 1806 ausgesprochen hatten, der Diamant möge, seinem Refractionsvermögen nach zu urtheilen, mindestens $1/4$ seines Gewichts Wasserstoff enthalten. Die späteren Versuche über die Verbrennung des Diamants wurden hauptsächlich zur Erforschung der quantitativen Zusammensetzung der Kohlensäure angestellt, und sind bekannt.

Kohlenoxyd.

Frühere Wahrnehmungen desselben.

Lange Zeit hielt man die Kohlensäure für das einzige Oxyd des Kohlenstoffs, und am wenigsten vermuthete man, daß eine brennbare niedrigere Oxydationsstufe als brennbares Gas existire. Diese niedrigere Oxydationsstufe, das Kohlenoxydgas, wurde mit dem Wasserstoffgas verwechselt, als man sie zuerst isolirt darstellen lernte. Ich übergehe hier die früheren unbestimmten Angaben über die Dämpfe glühender Kohlen, auf deren Schädlichkeit namentlich Fr. Hoffmann in seinem »Bedenken von dem tödtlichen Dampf der Holzkohlen« 1716 aufmerksam machte, weil diese Angaben nicht auf die Kenntniß einer besondern Gasart hinführten. — Das Kohlenoxyd sammelte zuerst Lassone; in seinen Versuchen über Gase, welche in den Memoiren der Pariser Akademie für 1776 abgedruckt sind, spricht er auch von der Darstellung brennbaren Gases durch Glühen von Zinkoxyd und Kohle; die so erhaltene Luft konnte er nicht zum Detoniren bringen, wenn er sie mit gemeiner Luft gemischt abbrannte; sie brannte mit blauer Flamme, und wurde durch Salpetergas nicht geröthet. In seiner Abhandlung über den Pyrophor (1777) sagt Lavoisier, bei der Calcination des Alauns mit Kohle entwickle sich neben der Kohlensäure ein brennbares Gas, welches von der aus Metallen mit Säuren dargestellten brennbaren Luft verschieden sei; es sei nicht so entzündlich, verpuffe mit gemeiner Luft gemischt fast gar nicht, und gebe bei der Verbrennung Kohlensäure. Diese Luftart verwechselten aber damals fast Alle mit dem Wasserstoffgas; Macquer machte 1778 nur darauf aufmerksam, wie das entzündliche Gas, je nachdem man es bereitet habe, Knallluft bilden könne, oder nicht. Auch diese Unterscheidung wurde vernachlässigt; Priestley erwähnte 1783, daß sich entzündliche Luft durch Erhitzung von Hammerschlag mit Holzkohle bereiten lasse; Guyton de Morveau sprach 1784 in einer Schrift über Aërostaten davon, daß man das brennbare Gas auch durch Reduction des Zinkkalks mit Kohle erhalten könne; Lavoisier und Meusnier, welche 1784 eine Abhandlung über die Zerlegung des Wassers vor der Pariser Akademie lasen, beschrieben darin als die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, daß sich das Wasser zerlege, der Wasserstoff frei werde und der Sauerstoff mit der Kohle Kohlensäure bilde; alle entzündliche Luft, welche hierbei entsteht, hielten sie für reines Wasserstoffgas. So wurde zu jener Zeit die Bildung von Kohlenoxyd noch öfters beobachtet, aber dieses Gas wurde nicht von dem Wasserstoff unterschieden; bestimmt betrachtete noch Four-

Kohlenoxyd. croy 1793 das erstere Gas als wesentlich übereinstimmend mit dem Wasserstoff (vergl. Seite 262).

Eine Berichtigung dieser Verwechselung wurde erst dadurch veranlaßt, daß man ein entzündliches Gas sich in Fällen entwickeln sah, wo die antiphlogistische Theorie eine Ausscheidung von Wasserstoff nicht erklären konnte.

Priestley. Priestley machte zuerst auf einen solchen Fall aufmerksam; während man früher empirisch die Umstände aufgezeichnet hatte, wo ein entzündliches Gas entsteht, suchte er zuerst aus einem solchen Falle einen Einwurf gegen die antiphlogistische Theorie herzuleiten, und gab dadurch zu der Unterscheidung des Wasserstoffs und des Kohlenoxyds Anlaß, weßhalb er auch gewöhnlich als der Entdecker der letztern Gasart genannt wird.

In seinen Observations on the doctrine of phlogiston and the composition of water (1796) hob Priestley zuerst hervor, daß Hammerschlag mit wohl calcinirten Kohlen gemischt bei dem Erhitzen brennbare Luft ausgebe, während nach Lavoisier's Theorie sich hier nur Kohlensäure entwickeln dürfe. Es widerlege dieses Factum das antiphlogistische System, während es seine Ansicht bestätige, daß die Oxyde Wasser enthalten, und daß brennbare Luft (Wasserstoff) phlogistisirtes Wasser sei; der Vorgang sei der, daß die Kohlen an den Hammerschlag Phlogiston abgeben und ihn so reduciren, zugleich aber das Wasser, welches sie austreiben, phlogistisiren und zu brennbarer Luft machen; daß brennbare Luft so entstehe, zeige sich dadurch, daß wenig Wasser über glühende Kohlen geleitet ganz zu brennbarer Luft phlogistisirt werde. — Dieser Einwurf Priestley's kam den Antiphlogistikern sehr ungelegen, denn sie konnten ihn damals nicht beseitigen. Adet suchte in seiner Widerlegung von Priestley's Schrift die Erscheinung daraus zu erklären, daß selbst die am stärksten calcinirte Kohle noch Wasserstoff zurückhalte, welcher nur ausgetrieben werden könne, wenn man auf die Kohle noch einen andern Körper einwirken lasse; und Berthollet und Fourcroy, welche 1798 dem Nationalinstitut einen Bericht über Priestley's und Adet's Schriften erstatteten, schienen des Letztern Ansicht zu theilen. Diese Erklärung widerlegte indeß Priestley in seinem letzten Werke: the doctrine of phlogiston established etc. (1800) so überzeugend, daß selbst Anhänger der antiphlogistischen Theorie ihm darin beistimmen mußten, Adet's Erklärung könne nicht die richtige sein. Priestley behauptete hier noch, daß das brennbare Gas auch entstehe, wenn man kohlensauren Baryt mit Hammerschlag stark erhitze.

Unter diesen Anhängern der antiphlogistischen Theorie war auch James Woodhouse, Professor der Chemie an der Universität zu Philadelphia. Er stellte 1800 eine große Reihe von Versuchen über die Bildung der brennbaren Luft aus Kohle mit Hammerschlag an, und zeigte, daß man dieselbe auch mit Zink-, Kupfer-, Blei-, Braunstein- und Wismuthoxyd erhalten könne. Er vertheidigte gegen Priestley, daß in diesen Oxyden Sauerstoff enthalten sei, und bewies gegen Adet, daß die Entstehung der brennbaren Luft nicht auf einer Austreibung von Wasserstoff aus der Kohle beruhe. Er zeigte weiter, daß die entstehende brennbare Luft nicht reiner Wasserstoff sei, sondern Kohle enthalte, doch glaubte er, die Kohle sei hier mit Wasserstoff verbunden, und somit seien die Versuche alle Priestley's Theorie sehr günstig und Lavoisier's Ansichten widersprechend. Kohlenoxyd. Woodhouse.

Gleichzeitig mit Woodhouse beschäftigte sich in England Cruikshank mit diesem Gegenstande. Er stellte dieselben Versuche an, wie Woodhouse, erkannte aber sogleich aus dem verhältnißmäßig großen specifischen Gewichte des brennbaren Gases, daß es kein Kohlenwasserstoff sein könne. Er fand, daß dasselbe mit Sauerstoff verbrannt Kohlensäure giebt, aber zu seiner Verbrennung weniger Sauerstoff braucht, als in der entstehenden Kohlensäure enthalten ist. Er schloß hieraus, das brennbare Gas müsse selbst sauerstoffhaltig sein, und nannte es deßhalb gaseous oxyde of carbone, Kohlenoxydgas. Er fand weiter, daß die von Priestley aus kohlensaurem Baryt mit Hammerschlag erhaltene brennbare Luft dasselbe Gas ist, und daß man es noch reichlicher erhalten kann, wenn man kohlensauren Kalk mit Eisenfeile glüht. Er bestimmte noch, daß das Kohlenoxydgas bei dem Verbrennen fast ein gleiches Volum Kohlensäure giebt (20 Maaß des erstern 19 Maaß der letztern), und daß sich keine erhebliche Menge Wasser bildet; er schloß hieraus, daß das Kohlenoxyd keinen Wasserstoff enthalte. Er glaubte, daß Priestley's Einwürfe gegen das antiphlogistische System durch seine Erklärung beseitigt seien; er untersuchte noch die Wirkung des Wassers auf glühende Kohlen, und hielt die sich entwickelnden Gase für Kohlensäure und Kohlenwasserstoff. Cruikshank.

Auch in Frankreich wurden Versuche über diesen Gegenstand angestellt; Guyton de Morveau, mit dem Berichte über Woodhouse's Abhandlung beauftragt, veranlaßte Clément und Désormes zu einer Untersuchung. Hinsichtlich der Constitution des neuen brennbaren Gases kamen diese (1801) zu denselben Resultaten, wie Cruikshank; eine neue Bestä- Clément und Désormes.

Kohlenoxyd. tigung dafür gab noch ihre Entdeckung, daß sich Kohlensäure in Kohlenoxyd verwandeln läßt, wenn man die erstere über glühende Kohlen leitet; sie bestimmten die Zusammensetzung des Kohlenoxyds genauer, und ermittelten richtiger als Cruikshank, was bei der Einwirkung von Wasser auf glühende Kohlen vor sich geht, wo sie als Resultate des Processes Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff fanden.

Berthollet. Berthollet im Gegentheil behauptete (1801), daß in die Zusammensetzung des Kohlenoxyds auch Wasserstoff eingehe; jede Kohle enthalte Wasserstoff, und das brennbare Gas, welches aus der Einwirkung der Kohle auf Metalloxyde entstehe, gleichfalls. Er suchte gegen Clément und Désormes, welche den Wasserstoffgehalt des Kohlenoxyds leugneten, geltend zu machen, daß das Kohlenoxyd specifisch leichter sei, als die Kohlensäure, obgleich in dem erstern mehr Kohlenstoff mit Sauerstoff verbunden sein solle, als in der letztern, und er behauptete, es gebe keine Gasart, welche specifisch leichter sei, als der leichteste ihrer Bestandtheile. Dies solle aber bei dem Kohlenoxydgas der Fall sein; die wahre Ursache sei indeß der Wasserstoffgehalt. Die Bildung von Wasser werde bei der Verbrennung nicht sichtbar weil dieses sich mit der Kohlensäure innig verbinde. Noch 1803 vertheidigte er in seiner Statique chymique den Wasserstoffgehalt des sogenannten Kohlenoxyds, welches er deßhalb auch hydrogène oxi-carburé nannte. Seine Ansicht fand übrigens keine Zustimmung, obgleich auch Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Vrolik 1802 noch weiter gingen und behaupteten, das sogenannte Kohlenoxyd enthalte gar keinen Sauerstoff, sondern nur Kohle und Wasserstoff. Ihnen antwortete Fourcroy noch 1802, während Clément und Désormes zu derselben Zeit die Behauptungen von Berthollet widerlegten, so daß man die Constitution des Kohlenoxyds als seit jener Zeit anerkannt betrachten kann.

Kohlenwasserstoff. Aehnlich, wie das Kohlenoxyd, wurden auch die verschiedenen gasförmigen Verbindungen von Kohle und Wasserstoff längere Zeit mit dem letztern verwechselt. Aber auch noch nach der Erkenntniß, welche Bestandtheile in den letzteren Gasen enthalten sind, herrschte lange eine große Unsicherheit in der Hinsicht, wie viele Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff als selbstständige anzunehmen seien. Wie dieser Gegenstand aufgeklärt wurde, läßt sich ohne weitläufigeres Eingehen in die Zahlenresultate jeder

einzelnen Untersuchung kaum angeben; wir wollen hier nur das Wichtigste von der Entdeckung des ölbildenden Gases und des Sumpfgases berichten. Kohlenwasserstoff.

Wahrgenommen war das letztere Gas seit langer Zeit. Plinius erwähnt der brennbaren luftförmigen Effluvien aus verschiedenen Gegenden der Erde. Basilius Valentinus spricht von den Feuererscheinungen, welche in den Bergwerken vorkommen, und von den erstickenden Schwaden, welche vor den Feuererscheinungen bemerkbar sind; er hält indeß diese Schwaden nicht für brennbar, sondern meint, das Feuer komme aus dem Gestein, um die giftige Luft zu vertilgen. Von entzündlichen Grubenwettern spricht Libavius um 1600; im 17. und 18. Jahrhundert werden viele Beschreibungen von Explosionen in Bergwerken, namentlich in Kohlengruben, gegeben, ohne daß indeß über die Natur der entzündlichen Luftart eine bestimmtere Ansicht aufgestellt würde.

Als man nun 1770 sich mit dem Studium der künstlichen Gase eifriger zu beschäftigen begann und alle entzündlichen Luftarten als Eine Art von Gas ausmachend zusammenfaßte, verwechselte man auch Kohlenwasserstoffverbindungen vielfach mit dem eigentlichen entzündlichen Gas, dem Wasserstoff. So verwechselte man damit die entzündliche Luft, welche bei der trocknen Destillation vegetabilischer Körper sich entwickelt, so die Gase, welche aus Alkohol, der durch glühende Röhren geleitet wird, entstehen, so die Luft, welche man aus Weingeist mit Vitriolöl hervorbringt, u. a. (vergl. Seite 262). Den ersten Anlaß, daß diese verschiedenen Luftarten von dem reinen Wasserstoffgas unterschieden wurden, gab die Beobachtung, daß einige entzündliche Gase bei ihrer Verbrennung Kohlensäure bilden, was das reine Wasserstoffgas nicht thut, und daß sie sehr verschiedene Mengen Sauerstoffgas zur Verbrennung nöthig haben.

Es machte hierauf zuerst Volta aufmerksam, welcher das entzündliche Sumpfgas 1776 genauer untersuchte. Diese Luft war schon früher manchmal der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, mehr indeß in Bezug auf ihre gesundheitswidrigen Eigenschaften, als hinsichtlich ihrer chemischen Constitution. Sylvius de le Boë kannte die Schädlichkeit des Sumpfgases und seinen unangenehmen Geruch, ohne indeß auf eine bestimmte Weise seiner Entzündlichkeit zu erwähnen. Diese entdeckte Volta, und verglich dieses Sumpfgas mit den auf andere Art zu erhaltenden entzündlichen Luftarten. Er gab bereits an (in seinen Lettere sull' aria inflammabile nativa delle paludi, 1776), das aus Metall und Säure gewonnene ent-

Kohlenwasserstoff.

zündliche Gas erfordere zu seiner Verbrennung die Hälfte, die Sumpfluft das Doppelte, das durch Destillation von Oel erhaltene Gas etwa das Vierfache seines Volums an Sauerstoffgas. Von diesen Verschiedenheiten, von der Bildung von Kohlensäure bei der Verbrennung, und endlich von dem abweichenden specifischen Gewichte, nahm man Anlaß, schweres oder kohlehaltiges entzündliches Gas von dem leichten oder Wasserstoffgas zu unterscheiden.

Die Sumpfluft untersuchte nun zunächst Berthollet genauer (1785), ohne indeß zu einem bestimmten Resultate zu kommen, außer dem, daß dieses Gas Kohle und Wasserstoff enthalte und daß ihm im natürlichen Zustande immer Stickgas beigemengt sei. — Die erste der Untersuchungen, welche eigentlich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kohlenwasserstoffgase begründeten, war die von Deimann, Paets van Troostwyk, Lauwerenburgh und Bondt (1795), und diese betraf vorzüglich das ölerzeugende Gas.

Die erste Beobachtung darüber, daß sich bei der Vermischung von Weingeist und Vitriolöl ein brennbares Gas bilde, scheint Becher gemacht zu haben; wenigstens läßt sich nur auf dieses Gas oder auf entstandene Aetherdämpfe beziehen, was er in der Physica subterranea (1669) sagt: Evidens demonstratio ignis est in spiritu vini et oleo vitrioli, utroque probe rectificato. Quam primum enim confunduntur, ignem concipiunt, qui vase obstructo exstinguitur, aperto rursus incenditur. (Er sagt nichts davon, daß sich Feuer in der Nähe des Gefäßes befand, wie es ohne Zweifel der Fall war.) Diese Beobachtung Becher's wurde nachher für irrig gehalten, weil man darin eine Angabe zu finden glaubte, das Vitriolöl allein entzünde den Weingeist in der Art, wie ätherische Oele durch Schwefelsäure und Salpetersäure entzündet werden. — Die erste spätere Nachricht über das entzündliche Gas aus Weingeist und Schwefelsäure ist eine Angabe von Ingenhouß in Priestley's Experiments and observations relating to various branches of natural philosophy (T. I, 1779), daß der Erstere bei einem gewissen Enée zu Amsterdam ein solches Gas aus jenen Körpern habe darstellen sehen. Man hielt das so bereitete Gas immer noch für identisch mit der eigentlichen entzündlichen Luft, und zwar für eine sehr gute Art davon, weil sich damit eine so kräftige Knallluft bereiten läßt. So betrachteten es auch Deimann und Paets van Troostwyk 1781; eine genauere Kenntniß dieses Gases wurde durch die

Kohlenwasserstoff.

Untersuchung erlangt, welche diese Gelehrten gemeinschaftlich mit Bondt und Lauwerenburgh 1795 anstellten. Sie ermittelten sein specifisches Gewicht zu 0,91 (richtig 0,97), als seine Bestandtheile fanden sie Kohlenstoff und Wasserstoff, und sie stellten fest, daß es keinen Sauerstoff enthalte. Sie entdeckten endlich die Verbindung, welche es mit Chlorgas eingeht. Sie nannten jenes Gas öliges Gas (gaz huileux), welche Bezeichnung Fourcroy in ölbildendes Gas (gaz oléfiant) umänderte. Noch zwei von diesem Gas verschiedene Kohlenwasserstoffe glaubten sie zu erhalten, indem sie Aether oder Weingeist durch glühende Glasröhren streichen ließen (es waren Mischungen von ölbildendem Gas und Sumpfgas). Ueber die Zahl der gasförmigen Kohlenwasserstoffe wurden jetzt sehr abweichende Ansichten geäußert, deren Verschiedenheit dadurch noch vergrößert wurde, daß Berthollet 1801 in einigen Kohlenwasserstoffen auch Sauerstoff als wesentlichen Bestandtheil annahm und die hydrogènes carbonés von den hydrogènes oxycarbonés unterschieden wissen wollte. W. Henry in Manchester, welcher 1805 die bei der Destillation von Holz, Steinkohlen u. s. w. sich entwickelnden Gasarten untersuchte, nahm zuerst nur zwei gasförmige Verbindungen von Kohlenstoff und Wasserstoff an, das Kohlenwasserstoffgas (die Sumpfluft) und das ölbildende Gas, und er behauptete, die bei der Destillation organischer Körper sich entwickelnde Luft, welche Sauerstoff, Kohle und Wasserstoff enthält, sei nur ein Gemenge aus Kohlenoxyd mit einem Kohlenwasserstoff oder reinem Wasserstoff. Berthollet hielt indeß an seiner Ansicht über oxydirte Kohlenwasserstoffe fest, welche sich bei der Destillation von organischen Körpern oder bei dem Durchleiten von Weingeist oder Aether durch glühende Röhren bilden sollen, worin ihm Th. v. Saussure, Thomson u. A. beistimmten, und Murray glaubte sogar, alle kohlehaltigen brennbaren Gase seien oxydirte Kohlenwasserstoffe. Henry's Ansicht wurde indeß durch Dalton, H. Davy, Berzelius u. A. unterstützt und zur herrschenden gemacht; Brande's noch 1820 ausgesprochene Meinung, daß es nur eine einzige Verbindung von Kohle mit Wasserstoff, das ölerzeugende Gas, gebe, wurde durch Henry 1821 widerlegt.

Die Existenz von nicht gasförmigen Verbindungen aus Kohlenstoff und Wasserstoff behauptete zuerst Lavoisier; in seiner Abhandlung über die Bildung der Kohlensäure (in den Pariser Memoiren für 1781) wandte er die Erkenntniß, wie die Kohlensäure und das Wasser zusammengesetzt sind,

Kohlenwasserstoff.

dazu an, aus den Verbrennungsproducten des Wachses auf seine Zusammensetzung zu schließen, und er glaubte, es enthalte 87 Gewichtsprocente Kohlenstoff und 13 Wasserstoff. Diese Behauptung erwies sich als unrichtig, und die bekannten Kohlenwasserstoffe blieben auf gasförmige beschränkt. Th. v. Saussure zeigte später an ätherischen Oelen, daß flüssige Kohlenwasserstoffe existiren können, und leitete damit die Kenntniß der großen Zahl jetzt untersuchter Körper von dieser Art ein. Diese Untersuchungen, ebenso wie die von Faraday (1825) über Kohlenwasserstoffe, welche sich durch Compression des Leuchtgases erhalten lassen, gehören einer neuern Zeit an, als hier zu betrachten ist.

Schwefel; Phosphor; Selen.

Schwefel.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Homer spricht von ihm als einem Räucherungsmittel, und als solches wurde der Schwefel namentlich bei religiösen Ceremonien von den Alten vielfach angewandt. Auch als Heilmittel wurde er bald gebraucht. In Bezug hierauf unterscheidet Dioskorides bereits zwei Arten, θεῖον ἄπυρον und θεῖον πεπυρωμένον, ungebrannten (reinen gediegenen) Schwefel und gebrannten (ausgeschmolzenen). Doch wird von ihm nicht angegeben, wie und aus was das Ausschmelzen vorgenommen wurde, nach Plinius' Bericht aber scheint dieses nie mit einem Schwefelmetall, sondern immer mit unreinem gediegenem Schwefel, zur Trennung der Erde, vorgenommen worden zu sein. Wie man den Schwefel aus Erzen bei dem Rösten derselben gewinnen kann, beschrieb zuerst Agricola in seiner Schrift de re metallica.

Die Darstellung der Schwefelmilch findet man zuerst bei Geber in seiner Schrift de inventione veritatis. Er schreibt vor, den Schwefel auf folgende Art zu präpariren: Sulphur vivum clarum et gummosum tere subtilissime, et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, quousque clarum videtur; quo facto extrahe et move cum baculo, et caute extrahe illud, quod cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum, et impone ei quartam ejus de aceto bono, et ecce totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quoad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva. Allen späteren Chemikern ist die Schwefelmilch wohlbekannt; daß sie weder oxydirter noch wasserstoffhaltender Schwefel sei, wie einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts glaubten, bewies Bucholz 1807. — Die Schwefelblumen finde

Schwefel. ich zuerſt bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt, jedoch ohne Angabe ihrer Darſtellung; er ſpricht davon wie von einer bekannten Sache. Die Bereitung derſelben beſchreiben Agricola und Libavius im 16. Jahrhundert.

Als Löſungsmittel des Schwefels erwähnt Geber außer der Aetzlauge auch des Königswaſſers. Daß ſtarke Salpeterſäure den Schwefel auflöst, wußte Lull. Die Löslichkeit des letztern in Baumöl, Wachholderöl, Leinöl oder Terpentinöl kannte Baſilius Valentinus, und nannte ſchon das ſo entſtehende Präparat Schwefelbalſam.

Hinſichtlich des Vorkommens des Schwefels werde ich unten bei den Schwefelmetallen angeben, wie man ihn in dieſen erkannte. Sein Vorkommen in Pflanzen wies zuerſt Deyeux 1781 nach. — Daß der gewöhnliche Schwefel oft mit Arſenik verunreinigt iſt, entdeckte Weſtrumb 1793.

Aeltere Anſichten über die Natur des Schwefels. Was die theoretiſchen Anſichten über den Schwefel betrifft, ſo habe ich vieles hierher Bezügliche ſchon in der Geſchichte der Anſichten über die Elemente (Seite 271 ff. im II. Theil) und in der Geſchichte der Anſichten über die Metalle und die Verbrennung (S. 102 u. 106 ff. dieſ. Thls.) angeführt. Wir ſahen hier, wie unbeſtimmt die Begriffe über den Schwefel früher waren, wie alles Brennbare als Schwefliges bezeichnet wurde, wie man Schwefel in den Metallen, Schwefelſäure in der Luft (vergl. S. 196) zu finden glaubte, wie jeder Körper von unbekannter Conſtitution (wie z. B. die Kohlenſäure, vergl. Seite 285) in dubio als ſchwefliger betrachtet wurde. Ich will hier noch über einige frühere Meinungen über den eigentlichen darſtellbaren Schwefel berichten.

Geber meint in ſeiner Summa perfectionis magisterii, in dem Schwefel ſei etwas Oeliges enthalten: Dicimus igitur, quod Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; et cum indurata fuerit, Sulphur vocatur. Habet siquidem sulphur fortissimam compositionem, et est uniformis substantiae in suis partibus omnibus, quia homogeneum est; ideoque non aufertur ejus oleum ab ipso per destillationem, sicut ab aliis rebus oleum habentibus. In derſelben undeutlichen Weiſe äußerte man ſich noch lange über die Conſtitution des Schwefels; bei mehreren ſcholaſtiſchen Schriftſtellern findet man ihn als eine metalliſche, fettige Subſtanz bezeichnet. Auch Kunkel, ob er gleich in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von den Principiis chymicis« (1677) Schwe-

felsäure und brennbaren Stoff als die Hauptbestandtheile des Schwefels anerkennt (vergl. Seite 108), meint doch in demselben Werke, er enthalte auch eine Erde, und seine Ansicht erinnert namentlich in der Ausdrucksweise der lateinischen Uebersetzung jener Schrift (Philosophia chymica, 1694) sehr an Geber's Vorstellung, indem es dort heißt: Sulphur in aliqua primum terrae consistit pinguetudine, quae oleum quoddam est combustibile, cujusmodi in omnibus vegetabilibus reperitur: deinde in sale fixo et volatili, et crassa quadam terrestreitate u. s. w. — Von solchen unbestimmten Ausdrücken ging man ab, als brennbares Wesen und Schwefelsäure als die alleinigen Bestandtheile des Schwefels wahrscheinlich gemacht wurden. Der Betrachtung dieser Ansicht müssen wir einige Angaben über die Erkenntniß der Schwefelsäure vorausschicken.

Aeltere Ansichten über die Natur des Schwefels.

Schwefelsäure. Darstellung.

Schon Geber spricht, jedoch nur undeutlich, von dem spiritus, welcher sich durch starke Hitze aus dem Alaun treiben lasse und auflösende Kraft habe. Ebenso unbestimmt deutet auf die Säure aus dem Alaun Vincentius von Beauvais (gewöhnlich Bellovacensis genannt) hin, welcher in der Mitte des 13. Jahrhunderts sein Speculum naturale schrieb, und da, wo er über die solutiva corporum spricht, auch sagt: sed et alumen sparsum in aqua per bullitionem dissolutum, et per alembicum distillatum, solvit. Zu gleicher Zeit spricht Albertus Magnus in seiner Schrift Compositum de compositis von einem spiritus vitreoli romani, welcher nur Schwefelsäure gewesen sein kann. In dem 15. Jahrhundert lehrt Basilius Valentinus die Darstellung der Schwefelsäure zuerst ausführlich. In seiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« sagt er: »Nimm ein Theil Kieselsteine, und des calcinirten Vitriols zwei Theile, reibe es zusammen, thue es in einen Waldenburger irdenen Krug, welcher die Geister wohl hält und nicht durchdringen läßt, oder in eine beschlagene gläserne Retorte, lege eine große Vorlage dafür, laß das Feuer gemachsam angehen, wohl verlutirt, erstlich einen ganzen Tag und Nacht, und wieder einen Tag und Nacht, so werden erstlich graue Spiritus kommen, und nach großer Vermehrung des Feuers etliche rothe Tropfen mitunter, so halte das Feuer so lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rothe Tropfen alle herüber gestiegen sind; wenn das geschehen, so thue das übergestiegene in einen Glaskolben, setze es wohlvermacht ins balneum Mariae, und rectificir es gar gelinde, so geht das Phlegma davon und bleibet ein schwarz-roth Vi-

Schwefelsäure. Darstellung.

triolöhl am Boden.« Auch die Säure, welche durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter bereitet wird, kannte Basilius; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Ein Wund-Oehl wird aus dem Spießglas bereitet, also und wie ich dich lehre und vorschreibe: Es wird genommen Antimonium, Schwefel, Salpeter, gleich viel nach dem Gewichte, verpuff's unter einer Glocke, wie das oleum sulphuris, oder das Schwefelöhl, wie solches per campanam gemacht wird; welcher Brauch denn bei den Alten von langer Zeit hero bekannt gewesen; doch merk, daß es am besten ist, und der rechte Weg, daß du anstatt der Glocken einen Helm braucheſt überzuhängen, daran eine Vorlage gelegt; so bekommt man mehr Oehl, denn sonsten; ist an der Farbe wie ein ander Oehl aus dem gemeinen Schwefel«, aber wegen des Zusatzes von Antimon sei es arzneilich wirksamer.

Dieses sind die ersten ausführlicheren Angaben über die Bereitung der Schwefelsäure, welche den Alchemisten besonders wichtig war, weil viele in ihr das sulphur oder den mercurius philosophorum zu haben glaubten. So sagt schon Albertus Magnus in der eben angeführten Schrift, das sulphur philosophorum sei nicht der gemeine Schwefel, sondern der Spiritus aus dem Vitriol. Andere hielten diesen Spiritus für den Mercur der Weisen (vergl. Thl. II, Seite 229), und Basilius Valentinus in seiner »Offenbahrung der verborgenen Handgriffe« erklärte, wie jene Säure bald als der eine, bald als der andere Körper gelten konnte: »Den Vitriol calcinire, und thue ihn in eine Retorte, wo eine Vorlage daran lutirt; distillir per gradus, so bekommst du erstlich einen weißen spiritum, der ist Mercurius philosophorum, danach folget der rothe Spiritus, der ist Sulphur philosophorum.« Man unterschied also damals die zuerst übergehende schwächere Schwefelsäure von dem stärkern Vitriolöl. Ebenso glaubte man, die Säure sei verschieden, je nachdem man sie aus grünem oder (unreinem) blauem Vitriol oder aus verbrennendem Schwefel dargestellt habe; die Säuren aus den ersteren Körpern wurden als olea vitrioli, die Säure aus dem Schwefel als oleum sulphuris unterschieden.

Die Identität dieser verschiedenen Arten von Säuren behauptete zuerst Libavius. An einigen Stellen seiner Alchymia (1595) ist zwar seine Kenntniß darüber sehr unvollkommen, wie er denn z. B. von dem oleum sulphuris meint, Einige bereiten es aus Schwefel mit Terpentinöl, Andere aus Schwefel mit Salpeter (wie es Basilius gethan hatte) u. s. f., als

ob man hier immer daſſelbe Präparat erhalte. In ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) hingegen meint er richtig, in dem Alaun ſei derſelbe Körper (die Säure), wie in dem Vitriol, und die Vitriolſäure ſelbſt nennt er einen spiritum aluminosum. Er ſagt: Alumen sequitur vitriolum, in quo tamen aluminis non virtus tantum est, sed et corpus. Itaque et ex pyrite communi (verwittertem Schwefelkies) interdum excoquuntur et spiritus aluminosi segregantur, dum fit oleum vitrioli. — — Tertium locum sibi vindicat sulphur, cujus spiritus per campanam factus parum distat ab oleo acido chalcanthi (des Vitriols) Daß die aus Kupfer- oder Eiſenvitriol gewonnenen Säuren unter ſich übereinſtimmen, bewies auch Angelus Sala in ſeiner Dissertatio de natura, proprietatibus et usu spiritus vitrioli (1613); er widerlegte die bisher manchmal ausgeſprochene Anſicht, daß die auf die eine Art dargeſtellte Säure Kupfer-, die andere Eiſentheilchen enthalte. Schwefelſäure. Darſtellung.

Was Baſilius Valentinus als mercurius und sulphur philosophorum unterſchieden hatte, war nach ihm als spiritus und oleum vitrioli benannt und als weſentlich verſchieden betrachtet worden; man unterſchied ſogar die Flüſſigkeit, welche bei der Deſtillation noch vor dem spiritus vitrioli übergeht und faſt gar nicht ſauer iſt, als eine eigenthümliche, und nannte ſie ros vitrioli. Kunkel zuerſt zeigte in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der Vitriolgeiſt ſich von dem Vitriolöl nur durch einen größern Waſſergehalt unterſcheidet, und aus dem letztern durch Verdünnung dargeſtellt werden kann. — Daß die Säure aus dem Schwefel mit derjenigen aus dem Vitriol identiſch ſei, behauptete auch Boyle in ſeinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664).

Während Baſilius Valentinus den Kupfervitriol dem Eiſenvitriol zur Bereitung der Schwefelſäure vorgezogen hatte, machte N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) richtig darauf aufmerkſam, nur der Eiſenvitriol gebe eine reine Säure, der Kupfervitriol ſtets eine ſolche, welche einen erſtickenden Geruch habe. — Die fabrikmäßige Bereitung der Schwefelſäure aus Eiſenvitriol beſchrieb zuerſt J. C. Bernhardt in ſeinen »chymiſchen Verſuchen und Erfahrungen« (1755). Zu derſelben Zeit wurde bekannt, daß in England ſolche Säure durch das Verbrennen des Schwefels mit Salpeter fabrikmäßig dargeſtellt werde. Cornelius Drebbel ſoll dieſe Bereitungsweiſe dort eingeführt haben, doch iſt die erſte ſichere

Schwefelsäure. Darstellung.

Nachricht darüber Dossie's Aussage (in seinem Elaboratory laid open, 1758), daß vor einigen Jahren ein Patent für diese Fabrication erwirkt worden sei. Ein Dr. Ward wird von Einigen als derjenige genannt, welcher diesen Fabrikszweig gründete. Dossie spricht nur von gläsernen Gefäßen, in welchen man die Verbrennungsproducte sammle. Andererseits findet man die Angabe, ein Dr. Roebuck habe schon 1746 zu Birmingham Bleikammern errichtet, wonach der Gebrauch von Glasgefäßen im Großen, welcher dem der bleiernen Behälter sicher vorausging, älter sein müßte. 1774 wurden die Bleikammern in Frankreich eingeführt durch einen gewissen Holker zu Rouen. — Wie der Salpeter und das Stickoxyd bei der Bereitung der Schwefelsäure wirken, erklärten zuerst Clément und Désormes 1806.

Eigenschaften.

Daß Verdünnung der Schwefelsäure ihr Vermögen, Metalle aufzulösen, bedeutend verstärkt, war schon frühe erkannt (vergl. Seite 273). — Darüber, daß die Schwefelsäure mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht, stellte schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts Wilhelm Gould in Oxford Versuche an, und theilte in den Philosophical Transactions für 1684 seine Beobachtungen mit, um wie viel das Vitriolöl der Luft ausgesetzt an Gewicht zunimmt. — Daß sie aus den Auflösungen von Kalk diesen präcipitirt, erwähnt Boyle in seinen Experiments, Notes etc. about the mechanical origin or production of divers particular qualities (1675). — Boyle konnte das Vitriolöl nicht zum Gefrieren bringen, was indeß damals schon Merret beobachtet hatte. Später veranlaßte Cavendish einen gewissen M'Nab, welcher an der Hudsonsbai sich aufhielt, Versuche über den Gefrierpunkt der Schwefel- und Salpetersäure anzustellen, und die Philosophical Transactions für 1786 und 1788 enthalten Beobachtungen über den Gefrierpunkt dieser Säuren, wie er sich je nach ihrer verschiedenen Concentration ändert. — Daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird, finde ich nicht eher erwähnt, als 1732 in Boerhave's Elementis Chemiae. Zunächst beschrieb diese Erscheinung wieder Cl. J. Geoffroy 1742 in einer Abhandlung über die Verflüchtigung des Vitriolöls.

Vorkommen.

Der früheren Ansicht, daß Schwefelsäure sich in der Atmosphäre befinde, habe ich schon oben, Seite 196, erwähnt. Gegen Elsholz' Behauptung (1675), der Kolkothar von Vitriol gebe nach längerem Liegen an der Luft bei wiederholter Destillation abermals Schwefelsäure, die ihm nur aus

dem Dunstkreise zutreten könne, suchte Wedel in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher 1676 zu zeigen, daß durch Erhitzen des Vitriols niemals alle Säure ausgetrieben werde, und daß das Erscheinen neuer Säure bei späterer Destillation nur darauf beruhe, daß der Rückstand inzwischen Feuchtigkeit angezogen habe, mit welcher die noch rückständige, aber keineswegs aus der Luft stammende, Säure überdestillire. Doch sahen wir a. a. O., daß selbst noch Stahl der irrigen Ansicht von Schwefelsäure in der Luft beipflichtete. Schwefelsäure Vorkommen.

Ueber die Entdeckung der wasserfreien Schwefelsäure werde ich weiter unten berichten; ihre Natur wurde erst später erkannt, nachdem schon die Beziehungen zwischen Schwefel und Schwefelsäure festgestellt waren. Welche theoretischen Ansichten man darüber hatte, ist jetzt zu betrachten.

Ich habe schon oben bei der Geschichte der Verbrennungstheorien (S. 106 ff.) angegeben, wie sich die Ansicht feststellte, die Schwefelsäure sei ein Bestandtheil des Schwefels, der Schwefel bestehe aus Vitriolöl und dem Princip der Verbrennlichkeit. Der vermeintliche Beweis für diesen Satz bildete eine der Hauptstützen der Phlogistontheorie. Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure. Phlogistische Ansicht.

Glauber hatte bereits (wie er in seiner Schrift »von den dreien Anfängen der Metallen, als Schwefel, Mercurio und Salz der Weisen« 1666 beschreibt) durch Erhitzen des nach ihm benannten Salzes mit Kohlen und durch Behandlung der so gebildeten Schwefelleber mit Säuren Schwefel erhalten, deutete aber seinen Ursprung falsch, indem er ihn aus den Kohlen ableitete. Boyle stellte (vergl. Seite 107) durch Behandlung der Schwefelsäure mit Terpenthinöl Schwefel dar, ließ es aber unentschieden, ob derselbe nicht schon in der Schwefelsäure enthalten gewesen sei. Daß sich hierbei der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston als seinen Bestandtheilen zusammensetze, lehrte zuerst Stahl (vergl. Seite 111) in seiner Zymotechnia fundamentalis (1697). Auf diese künstliche Schwefelerzeugung kam er in der Folge noch oft zurück; man kann dieses Experiment als die Grundlage der Phlogistontheorie betrachten, und es hatte für diese etwa dieselbe Wichtigkeit, wie Lavoisier's Versuche über die Verkalkung der Metalle in verschlossenen Gefäßen (vergl. Theil I, Seite 305) für das antiphlogistische System. — Stahl ließ es allgemein anerkannt werden, daß der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe. In seinem Specimen Becherianum (1702) spricht er sich darüber aus: Sulphur inflam-

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Phlogistische Ansicht.

mabili suo spoliatum, est acidum sal, spiritus aut olei sulphuris nomine famosum. Hoc acidum, si quocunque modo cum inflammabili substantia subtiliter subigitur et intimius permiscetur, fit iterum sulphur. Wie diese Ansicht selbst von denjenigen Chemikern aus der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts, welche Stahl's Phlogistontheorie in ihrem ganzen Umfange keineswegs billigten, getheilt wurde, sahen wir schon oben, Seite 115 ff. Ganz in gleicher Weise, wie Stahl, wenn auch nicht derselben Ausdrücke sich bedienend, erklärte auch St. F. Geoffroy 1704 die künstliche Erzeugung des Schwefels, und bald wurde dieser allgemein als ein schwefelsaures Salz, als schwefelsaures Phlogiston betrachtet. So steht das Phlogiston in St. F. Geoffroy's 1718 publicirten Verwandtschaftstabellen an der Spitze der basischen Körper, welche zu der Schwefelsäure Verwandtschaft haben (vergl. Theil II, Seite 296). Der Schwefel wurde als ein dem Alaun und Vitriol analoges Salz betrachtet; wie ihn schon Libavius 1597 (vergl. Seite 305) mit diesen Körpern zusammengestellt hatte, meinte auch Boerhave in seinen Elementis Chemiae 1732: Si acidum (Schwefelsäure) pingui jungitur oleo (Brennbarem, Phlogiston), dat sulphur; si terrae calcariae, alumen generat; si ferro, dat vitriolum ferri; si aeri, chalcanthum (blauen Vitriol) generat. Und in der Histoire de l'Academie des sciences für 1736 wird der Bericht über eine Abhandlung Lemery's, die den Alaun zum Gegenstande hat, folgendermaßen eingeleitet: Un Acide est engagé ou dans un métal, et c'est là le Vitriol, différent selon le métal, ou dans une pure terre blanche, et c'est l'alun; on peut ajouter, pour donner une idée plus complette: ou dans une matière grasse et huileuse, et c'est le Soufre commun. L'acide est toujours le même dans ces trois mixtes, et on ne l'appelle qu'acide vitriolique. — Diese Theorie war, wenngleich unrichtig, doch viel rationeller, als was bis zu der Phlogistontheorie über die Constitution des Schwefels geäußert worden war, und sie erhielt sich lange, obgleich noch manchmal Versuche gemacht wurden, Stahl's einfache und alle qualitativen Erscheinungen, die damals bekannt waren, recht gut erklärende Ansicht abzuändern; wie denn Homberg 1703 beweisen wollte, der Schwefel enthalte außer Säure und brennbarem Wesen auch Erde und Metall. Nach ihm sollten die drei ersteren Bestandtheile ungefähr zu gleichen Theilen darin enthalten sein; der metallische Bestandtheil aber sei äußerst unbeträchtlich. Seine Meinung suchte er durch eine Analyse des

Schwefels mittelst Terpenthinöls zu beweisen; bei der Destillation sei saures Wasser übergegangen, und ziemlich viel feuerbeständige Erde zurückgeblieben; es habe sich außerdem noch ein harziger Körper ausgeschieden, welcher der brennbare Bestandtheil des Schwefels sei. — Solche Ansichten konnten vor Stahl's einfacherer Lehre nicht mehr aufkommen.

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Ganz mit der phlogistischen Theorie im Einklang ließ sich auch die Bildung des Schwefels auf nassem Wege erklären, auf welche zuerst von den Gebrüdern Gravenhorst in Braunschweig 1769 aufmerksam gemacht wurde. Nach ihrer Angabe sollte man frisches Wermuthkraut mit einer Glaubersalzsolution übergießen, und faulen lassen; es bilde sich Schwefel. Da man annahm, bei der Fäulniß eines Körpers gehe das Phlogiston von ihm weg, so erklärte sich diese Erscheinung sehr einfach, welche bald durch andere Beobachtungen bestätigt wurde.

Bildung des Schwefels auf nassem Wege.

Die Schwefelsäure selbst wurde von den Phlogistikern als ein einfacher Körper betrachtet, und selbst als die ursprüngliche Säure, welche, durch Beimischungen verändert, die anderen Säuren bilde (vergl. Seite 15).

Lange zweifelte kein Chemiker daran, daß die von Stahl aufgestellte Theorie über das Verhältniß der Schwefelsäure zum Schwefel richtig sei. (Kirwan suchte sogar das quantitative Verhältniß der Bestandtheile des Schwefels zu bestimmen, und nahm 1782 an, in ihm seien 41 Gewichtstheile Phlogiston mit 59 Schwefelsäure verbunden.) Unbeachtet blieb, daß schon Boyle 1661 die Möglichkeit eingesehen hatte, der Schwefel könne Bestandtheil der Schwefelsäure sein (vergl. Seite 107); unbeachtet blieb, daß Mayow dieses geradezu behauptet hatte. Schon 1669 hatte dieser in seinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo die Ansicht vertheidigt, der Schwefel enthalte nicht fertig gebildete Schwefelsäure als Bestandtheil, sondern sei im Gegentheil ein Bestandtheil von dieser. Schwefel vereinige sich mit Laugensalz ohne Aufbrausen, und es finde keine Neutralisation Statt, was nicht geschehen könne, wenn in dem Schwefel eine so starke Säure enthalten sei. Es entstehe vielmehr die Schwefelsäure aus dem Schwefel unter dem Einfluß des spiritus nitro-aëreus (vgl. S. 14 f. u. 191 ff.) in der Art, ut particulae sulphuris crebris particularum nitro-aërearum ictibus verberentur, atterantur, comminuanturque; ita ut particulae saepius attritae et contusae tandem instar gladiolorum exacuantur et insuper adeo attenuentur, ut eaedem a rigidis solidisque in flexiles fluidasque convertantur. Particulae sulphuris, postquam ita exacuuntur et

Antiphlogistische Ansicht über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Antiphlogistische Ansicht über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

ad fluorem perducuntur, in liquorem acrem acidumque convertuntur, spiritumque sulphuris vulgarem constituunt.

Diese Ansicht Mayow's wurde, wie alle Ideen des scharfsinnigen Gelehrten, fast gar nicht beachtet, und die Lehre, daß Schwefel aus Schwefelsäure uud Phlogiston bestehe, erhielt sich bis 1772. In diesem Jahre machte Lavoisier die Entdeckung, daß der Schwefel bei seiner Verbrennung an Gewicht zunehme, und daß also die sich bildende Säure, abgesehen von der aus der Luft ihr zutretenden Feuchtigkeit, mehr wiege als der Schwefel, von welchem sie ein Bestandtheil sein sollte; er fand noch, daß diese Gewichtszunahme auf einer Verbindung des Schwefels mit Luft beruhe. Nach der Entdeckung des Sauerstoffgases bestimmte Lavoisier die Zusammensetzung der Schwefelsäure genauer, in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777; durch Erhitzen des Vitriolöls mit Queckſilber und Auffangen der sich entwickelnden Gase zerlegte er das erstere in schweflige Säure und Sauerstoff; von dem erstern Körper hatte er schon vorher nachgewiesen, daß er aus Schwefel und Sauerstoff bestehe.

Die qualitative Constitution der Schwefelsäure war somit ermittelt, aber über das Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile herrschte noch Unsicherheit. Lavoisier bezieht sich in seinem Traité de chymie (1789) auf Berthollet, welcher 1782 bestimmt hatte, 69 Gewichtstheile Schwefel seien in der Schwefelsäure mit 31 Sauerstoff gesättigt, während ein anderer Versuch ihm das Verhältniß 72 zu 28 ergab. Noch am Anfang unseres Jahrhunderts hatte man sehr irrige Ansichten über den Schwefelgehalt der wasserfreien Schwefelsäure; nach Thénard sollten darin 55,6, nach Chenevix 61,5, nach Trommsdorff 70 Procent Schwefel enthalten sein. Das schon von Richter 1795 angegebene Resultat, die wasserfreie Säure enthalte 42 Procent Schwefel, wurde durch Bucholz 1803 (er fand 42,5) und durch Klaproth 1804 (er fand 42,3) bestätigt. Spätere Untersuchungen ergeben dann immer mehr annähernd das Verhältniß 40 Schwefel auf 60 Sauerstoff.

Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei

Der Schwefel wurde in dem antiphlogistischen Systeme von Anfang an als ein chemisch einfacher Körper betrachtet. Keine Beachtung erregten die Hypotheſen einiger Chemiker, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die gewagtesten Aussprüche über die Zusammensetzung von damals unzerlegbaren Körpern thaten; wie denn Curaudau 1799 den Schwefel

für eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff hielt, und Girtanner 1800 meinte, er bestehe aus Sauerstoff und Wasserstoff. Mehr Aufsehen erregte es, als H. Davy 1809 den Schwefel als zusammengesetzt betrachtete. Aus Versuchen, wo er Kalium mit Schwefelwasserstoffgas behandelt hatte, und das gebildete Schwefelkalium mit Salzsäure weniger Schwefelwasserstoffgas entwickeln sah, als dem Wasserstoff, welchen das Kalium allein hervorgebracht hätte, entsprach — schloß er, in dem Schwefelwasserstoffgas müsse etwas enthalten sein, was dem Kalium die Eigenschaft nehme, aus wässeriger Säure Wasserstoffgas zu entwickeln, und dieses könne nur Sauerstoff sein, der sich in dem Schwefel befinde. Ebenso glaubte er, Schwefelkalium, durch directe Verbindung seiner Bestandtheile dargestellt, gebe mit Salzsäure weniger Schwefelwasserstoff, als dem von dem Kalium allein zu entwickelnden Wasserstoff entspreche; auch hier müsse ein Theil des Kaliums durch etwas Sauerstoff aus dem Schwefel schon bei der Bildung des Schwefelkaliums oxydirt werden. Mit diesem vermeintlichen Nachweis des Sauerstoffgehaltes des Schwefels stellte er nun noch Versuche von Berthollet dem Jüngern (vgl. bei Schwefelkohlenstoff) zusammen, wonach der Schwefel etwas Wasserstoff enthalte, und er schloß daraus, der Schwefel ähnele in seiner Zusammensetzung den vegetabilischen Substanzen, und er verglich ihn namentlich mit den Harzen. — Gay-Lussac und Thénard widerlegten noch 1809 diesen Irrthum, und die chemische Einfachheit des Schwefels wurde seitdem nicht mehr ernstlich angefochten.

Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei.

Später erst, als die Natur der wässerigen Schwefelsäure, wurde die der wasserfreien erkannt, so frühe auch dieser Körper schon beobachtet worden war. Basilius Valentinus spricht bereits von einem krystallinischen Salze, welches bei der Destillation des calcinirten Vitriols erhalten werden könne, und in Uebereinstimmung damit, daß er die anderen Producte dieser Destillation als sulphur und mercurius philosophorum bezeichnet (vergl. Seite 304), nennt er auch dieses Salz ein philosophisches. Eine deutliche Beschreibung davon finde ich aber erst in dem Cours de chymie (1675) des an eigenthümlichen Beobachtungen reichen N. Lemery's. Dieser sagt, wo er von dem Vitriolöl handelt: Il m'est une fois arrivé qu'ayant mis dans mon fourneau une cornue dont les deux tiers étoient pleins de vitriol d'Allemagne desseiché, pour en tirer les esprits: Je fis distiller en premier lieu le phlegme et l'esprit sulphureux, lesquels je retiray de

Wasserfreie Schwefelsäure.

Wasserfreie Schwefelsäure.

mon balon; je le r'adaptay ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoûtumée; quand les vaisseaux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon balon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel étoit si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchoit à la main, on sentoit d'abord une cuison insupportable et l'on étoit contraint de mettre promptement la main à l'eau; il fumoit toujours, et quand on en jettoit dans l'eau, il se faisoit le même bruit que si l'on y eut jetté un charbon allumé; il echauffoit même l'eau très considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire. Je garday cet esprit congelé environ six mois; puis après il se mit en une liqueur dont je me suis servi comme d'huile de vitriol, car c'en était éffectivement. Il me semble que cette opération montre bien, que l'huile de vitriol contient des parties de feu. — Das Erſcheinen dieſes Salzes bei der Deſtillation von Eiſenvitriol wird nachher öfters beſchrieben. — Daß man aus rauchender Schwefelſäure ein ſolches Salz erlangen kann, wurde erſt ſpäter beobachtet. Cl. J. Geoffroy erwähnt 1742 kurz, daß er bei der Deſtillation von Vitriolöl einen ſalzigen Körper erhalten habe, der indeß keineswegs waſſerfreie Säure geweſen zu ſein ſcheint. Ihre Gewinnung auf dieſe Art beſchrieb J. C. Bernhardt in ſeinen »chymiſchen Verſuchen und Erfahrungen« (1755); er nannte ſie sal volatile olei vitrioli. Bernhardt unterſchied auch dieſe Art von feſter Säure von der wäſſerigen Vitriolſäure, welche ſchon über dem Gefrierpunkte des Waſſers feſt wird, während andere Chemiker dieſe beiden Körper unter dem gemeinſchaftlichen Namen oleum glaciale verwechſelten. Daß das wahre Eisöl waſſerfreie Schwefelſäure ſei, behaupteten zwar ſchon Scheele und Guyton de Morveau 1786, aber ohne die Beiſtimmung der anderen Chemiker. Dieſe hielten die rauchende Schwefelſäure für theilweiſe phlogiſtiſirt, ebenſo wie die rauchende Salpeterſäure dieſe Eigenſchaft einem Gehalte an phlogiſtiſirter verdanke. Der ſalzartige Körper aus der waſſerfreien Schwefelſäure wurde deßhalb für eine Verbindung von Vitriolöl mit phlogiſtiſirter Schwefelſäure (ſchwefliger Säure) gehalten, welche Anſicht von Fourcroy in den Pariſer Memoiren für 1785 entwickelt, und von den meiſten Chemikern getheilt wurde (ſo z. B. von Dollfuß, welcher 1785 zuerſt bemerkte, daß jener Körper im trocknen Zuſtande die blauen Farben nicht verändert, welche das Vitriolöl röthet). Dieſe Meinung er-

hielt ſich lange, und man nahm an, die waſſerfreie Schwefelſäure abſorbire bei ihrem Zerfließen Sauerſtoff, um zu nicht rauchendem Vitriolöl zu werden. Daß dieſes nicht der Fall iſt, bewies F. C. Vogel in Baireuth 1812; obgleich alle ſeine Verſuche zeigten, daß der kryſtalliniſche Körper nur entwäſſerte Schwefelſäure ſei, nahm Vogel doch Anſtand, dieſes zu glauben, weil man jene Subſtanz aus ihrer Verbindung mit Waſſer durch bloße Concentration nicht abſcheiden könne; er hielt ſie deßhalb (Winterl's Anſichten folgend, vergl. Thl. II. Seite 282 ff.) für entwäſſerte, aber zugleich mit einem unwägbaren begeiſtenden Princip verbundene, Schwefelſäure. Dieſe letztere Schlußfolgerung wurde nicht angenommen, aber was Vogel's Verſuche ſonſt wahrſcheinlich machten, daß das wahre Eisöl entwäſſerte Schwefelſäure ſei, wurde bald noch von vielen anderen Chemikern anerkannt. — Auf die ſpätere Beſtreitung dieſes Verhältniſſes zwiſchen der ſogenannten waſſerfreien Schwefelſäure und dem ſogenannten Hydrat haben wir hier nicht näher einzugehen. Waſſerfreie Schwefelſäure.

Viel früher, als die Schwefelſäure, war die ſchweflige Säure dargeſtellt, aber viel ſpäter wurde ihre eigenthümliche Natur erkannt. — Daß die Dämpfe des brennenden Schwefels ſchon zu Homer's Zeit als Räucherungsmittel bekannt waren, wurde ſchon oben (Seite 301) erwähnt. Zum Reinigen von Zeugen wurden ſie ſchon zu Plinius' Zeiten angewandt; von einer ſchlechtern Art des Schwefels ſagt dieſer: Huic generi unus tantum est usus ad suffiendas lanas, quoniam candorem tantum mollitiemque confert. Die bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben kannte auch Paracelſus, welcher in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen ſagt: »Der rohe Sulphur hat eine Art an ſich, daß er rothe Dinge weiß macht, durch ſeinen Rauch, als die rothen Roſen« u. ſ. w. Bei Libavius finde ich zuerſt eine Vorſchrift, die Dämpfe des (ohne Zuſatz von Salpeter) brennenden Schwefels zu concentriren. In ſeiner Alchymia (1595) beſchreibt er folgende Methode: Campana vitrea lutata, vel alembicus vastus rostratus, a filo ferreo suspenditur. Subtus accommodatur paropsis lata, siquidem campana usurpatur; sin alembicus, receptaculum admovetur rostro Imponitur concha in strata ferrea lamella. In hanc sulfur collocatum incenditur per ferrum ignitum, operaque datur, ut fumus ascendat recta; id quod facilius assequere, si in summo sit angustum spiraculum. Si absumta est pars, sufficitur nova, et Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

Schweflige Säure. Frühere Wahrnehmungen darüber.

spiritus coagulatus defluit. — — Si sulphur purum est, spiritus decurrit albus; sin impurum, a flamma vitiatur et nigrescit. Potest tamen corrigi destillando. Er fügt noch hinzu, daß man so aus 5 Pfunden Schwefel kaum 1 Pfund des spiritus erhalte, und daß Andere den Schwefel unter einem Helm verbrennen lassen, an dessen Schnabel ein mit Weingeist gefülltes Gefäß vorgelegt ist. — Von den Dämpfen des brennenden Schwefels wußte van Helmont, daß sie die Flamme erlöschen machen, und sie werden deßhalb von ihm als spiritus sylvestris (vrgl. Theil I., Seite 122) bezeichnet In einem Gefäß, worin ein Schwefelfaden gebrannt hat und erloschen ist, brennt ein neu angezündeter nicht, sondern erlöscht augenblicklich, non quidem a fumo sulphureo, sed a Gas sylvestri, cujus solus odor flammam exstinguit; non quidem materiali flatu, sed odore suo. Imo nedum lychnium sulfuratum, sed etiam flammam exstinguit candelae.

Unterscheidung derselben von der Schwefelsäure.

Die schweflige Säure war bisher immer mit der Schwefelsäure verwechselt worden; da die ohne Zusatz von Salpeter aus brennendem Schwefel gewonnene Flüssigkeit sich doch bald als mit derjenigen einerlei erwies, welche aus brennendem Schwefel und Salpeter gewonnen wird, so hielt man beide für einerlei und nannte sie auch mit demselben Namen; Basilius Valentinus nennt die letztere oleum sulphuris (vergl. Seite 304) und ebenso Libavius die erstere, für welche er noch außerdem die Bezeichnung spiritus sulphuris hat. — Den Unterschied zwischen der schwefligen und der Schwefelsäure bestimmte zuerst Stahl. Von der Bereitung der erstern handelt er in mehreren seiner Schriften, am gedrängtesten in dem Specimen Becherianum (1702). Nachdem er hier davon gesprochen hat, daß das Vitriolöl die stärkste aller Säuren sei, fährt er fort: E contra, quando subtiliatum seu volatile redditum est, omnibus mineralibus acidis debilius est, fortius tamen aceto. Quamvis sapore nullam aciditatem sensibilem prae sese ferat, sed solum acerbitatem lenem, quae fremitu quodam linguam feriat. Differentia haec ejusdem acidi sub diversa sui consistentia, his experimentis deprehenditur. Sulphur accendatur ellychnio, ut tranquillissime ardeat; huic fumo, sub aludel posito, adaptentur lintea, aut stuppae, crassa solutione salis alcali madefactae. Ita fumus hic volatilis accrescit isti alcali. Hoc novum compositum sal, si spiritu aut oleo vitrioli imbuatur, exhalat illum spiritum volatilissimum promptissime. Qui, si ita concentratus, objecto sale

volatili urinoso denuo concentretur, concrescit cum hoc in tale sal volatile ammoniacale, cujus haud exigua est penetrantia. Quando vero illud sal compositum, ex alcali fixo et acido hoc volatili, in aqua solutum libero aëri permittitur, ibi convertitur denuo volatile hoc sulphureum acidum in fixum (Schwefelſäure). (Das hier beſchriebene ſchwefligſaure Kali wurde nach ſeinem Entdecker lange noch sal sulphuratum Stahlii, Stahl's Schwefelſalz, genannt.) In ſeinen Observationibus chymico-physico-medicis (1697) theilte er ſchon die Wahrnehmung mit, daß ein mit ſchwefliger Säure geſättigtes Waſſer im Winter gefriert und geruchlos wird, ohne daß Säure entweicht, welche nach dem Aufthauen wieder wahrnehmbar iſt; in ſeiner Zymotechnia (1697) berichtete er, daß die durch ſchweflige Säure gebleichten Pflanzen ihre Farbe, wenn auch etwas verändert, dadurch wieder erhalten, daß man etwas Schwefelſäure zuſetzt. — Er unterſchied alſo zwei Säuren aus dem Schwefel als acidum volatile und fixum; von der erſtern glaubte er, ſie entſtehe aus der letztern, wenn dieſe durch etwas Phlogiſton flüchtig gemacht werde; ſo entſtehe flüchtige Schwefelſäure, wenn man Vitriolſäure aus einer Retorte mit einem Riß deſtillire, durch welchen Kohlendämpfe eindringen und die Säure phlogiſtiſiren können. Nach Stahl ſteht die flüchtige Schwefelſäure zwiſchen dem Schwefel und der Schwefelſäure, ſie iſt eine Verbindung von Schwefelſäure mit wenig Phlogiſton, der Schwefel eine phlogiſtonreichere Verbindung derſelben Beſtandtheile. Deßhalb heißt die ſchweflige Säure bei den Anhängern des Stahl'ſchen Syſtems phlogiſtiſirte Vitriolſäure, und ihre Entſtehung bei dem Verbrennen des Schwefels wurde durch die Annahme erklärt, es zerlege ſich dabei ein Theil des Schwefels in Phlogiſton und Schwefelſäure, welche letztere mit einem andern Theile unzerlegten Schwefels zu ſchwefliger Säure zuſammentrete.

Schweflige Säure.

In der Stahl'ſchen Schule wurde ſeitdem die Verſchiedenheit der flüchtigen und fixen Schwefelſäure immer anerkannt, ungeachtet einige andere Chemiker noch ihre Identität behaupteten, wie denn z. B. Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) von der erſtern meint: Spiritus sulphuris, oleum per campanam dictum, est ipsum vitrioli oleum.

Stahl's Anſicht über die Conſtitution der ſchwefligen Säure wurde von allen ſeinen Anhängern getheilt; ſo erklärte dieſe Säure namentlich Cavendiſh 1766 gleichfalls für phlogiſtiſirte Schwefelſäure (vgl. Th. I., S. 232). — Prieſtley ſtellte 1775 die ſchweflige Säure im Gaszuſtande dar. Er

Schwefelige Säure.

nannte diese Luftart vitriolic acid air, und constatirte ihre Entstehung aus Schwefelsäure mit verbrennlichen Körpern. Um diese Zeit erhielt die schweflige Säure bei mehreren Schriftstellern noch einen Namen, welcher leicht zu Verwechselungen Anlaß geben kann; man nannte sie nämlich Schwefelsäure, im Gegensatz zu der eigentlichen Schwefelsäure, welche als Vitriolsäure bezeichnet wurde.

Daß die schweflige Säure das Zwischenglied zwischen Schwefel und Schwefelsäure bildet, wurde auch von den Antiphlogistikern anerkannt. Daß der Unterschied nicht in einem Phlogistongehalt der erstern, sondern in dem ungleichen Sauerstoffgehalte beider Säuren liegt, zeigte Lavoisier 1777.

Unterschweflige Säure.

Stahl spricht schon in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« (1718) von der Auflösung des Eisens in wässeriger schwefliger Säure zu einer rothgelben Flüssigkeit, und von der Bildung von Eisenvitriol aus der letztern. Daß sich das Eisen in schwefliger Säure ohne Gasentwicklung auflöst, entdeckte Berthollet 1789, welche Wahrnehmung Fourcroy und Vauquelin (1798) auch auf das Zink und das Zinn ausdehnten. Das Studium der Verbindungen, welche auf diese Art entstehen, wurde noch wesentlich durch Chaussier's Entdeckung des unterschwefligsauren Natrons (1799) angeregt, dessen Bildung dieser bei der Bereitung von Soda durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle wahrnahm. Chaussier fand noch, daß man dasselbe Salz aus schwefliger Säure mit Schwefelnatrium oder aus schwefligsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff erhalten kann, und hielt es für schwefelhaltiges hydrothionsaures Natron (hydrosulfure sulfuré de soude). Vauquelin zeigte sogleich, daß es schwefelsaures Natron mit Schwefel verbunden sei, und entdeckte seine Darstellung durch Kochen des schwefligsauren Natrons mit Schwefel. Er betrachtete die unterschwefligsauren Salze als sulfites sulfurés, schwefelhaltige schwefligsaure Salze. Berthollet meinte 1803, in ihnen sei mit der schwefligen Säure nicht Schwefel, sondern Schwefelwasserstoff verbunden, ohne daß diese Meinung jedoch weitere Unterstützung fand. Die unterschwefligsauren Salze wurden nach Vauquelin's Ansicht betrachtet, bis Gay-Lussac 1813 die Ansicht aufstellte, sie möchten eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels, als die schweflige Säure, enthalten, welche erstere er zuerst acide persulfureux, später acide hyposulfureux nannte. Diese Ansicht wurde durch Herschel 1820 bestätigt.

Die Unterſchwefelſäure entdeckte Welter 1819, indem er Braunſtein mittelſt ſchwefliger Säure unterſuchen wollte, und ein Salz erhielt, deſſen Säure Baryt nicht fällte. Er vereinigte ſich mit Gay-Luſſac zu einer Unterſuchung, welche die Exiſtenz einer neuen Oxydationsſtufe des Schwefels nachwies. — Die Entdeckung der anderen Säuren dieſes Körpers gehört der neueſten Zeit an. Unterſchwefelſäure.

Wenn man erwägt, wie frühe die Bereitung der Schwefelmilch aus der Schwefelleber bekannt war (vgl. Seite 301), ſo ſollte man glauben, das Schwefelwaſſerſtoffgas müſſe ſchon frühe beobachtet worden ſein. Doch findet man lange Zeit nicht einmal eine Erwähnung des üblen Geruches, welcher ſich bei jener Präcipitation des Schwefels zeigt. Es iſt möglich, daß unter der allgemeinen Bezeichnung: ſchweflige Dämpfe, wie ſie ſich bei Schriftſtellern des 16. und 17. Jahrhunderts manchmal findet, auch Schwefelwaſſerſtoff einbegriffen geweſen ſein kann. So ſagt N. Lemery in ſeinem Cours de Chymie (1675), nachdem er die Darſtellung der Schwefelmilch beſchrieben hat: on doit éviter de faire cette opération dans les lieux où il y a de la vaiselle d'argent, parceque la vapeur qui sort du soûlfre, la noircit; und Schwefeldämpfe derſelben Art meinte vielleicht ſchon Libavius, wenn er in ſeiner Alchymia (1595) ſagt: cerussatae facies caveant sibi a fumo sulphuris, quo denigrantur. — Daß die Luft aus Schwefelwaſſern Silber ſchwarz anlaufen läßt, wie es auch Schwefelleber thut, erwähnte Boyle in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663); auf dieſelbe Reaction der Schwefelwaſſer und auf ihren Geruch machte Fr. Hoffmann aufmerkſam, auch auf den Geruch, der ſich bei der Präcipitation der Schwefelmilch zeigt (Sulphur solvitur facile in lixivio, et cum acido summo cum foetore, wie faule Eier, in pulverem lividum praecipitatur, ſagt er in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum, 1722). Schwefelwaſſerſtoff.

Daß die luftförmige Flüſſigkeit, welche ſich bei der Zerſetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelt, entzündlich iſt, entdeckte Meyer in Osnabrück (in ſeinen chemiſchen Verſuchen zur Erkenntniß des Kalks, 1764); dieſe Eigenſchaft war auch H. M. Rouelle, welcher ſie in ſeinen Vorleſungen zu zeigen pflegte, und Anderen bekannt. In einer Abhandlung über die Luft in Mineralwäſſern (Journal de Médecine, 1774) verſicherte Rouelle, die Entzündlichkeit der Schwefelleberluft ſchon 1754 wahrgenommen

Schwefelwasserstoff. zu haben; er machte hier noch darauf aufmerksam, daß dieses Gas von Wasser stark absorbirt werde, welches seinen Geruch annehme und mit der Zeit Schwefel absetze. Durch Meyer und Rouelle wurde auch die giftige Eigenschaft dieses Gases erkannt. Der Letztere wies zuerst auf eine Uebereinstimmung zwischen der Luft aus Schwefelleber und der aus Schwefelwassern sich entwickelnden hin, sofern beide das Silber schwärzen.

Genauer wurde das Schwefelwasserstoffgas durch Scheele untersucht. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) lehrte er diese Luft aus Kalk- oder Kalischwefelleber oder aus Schwefelmangan mit Säuren bereiten; als die beste Darstellungsmethode empfahl er die aus Schwefeleisen. Er bemerkte noch, daß sich diese Luft bilde, wenn man Schwefel in Wasserstoff erhitze. Scheele war auch der Erste, welcher eine bestimmtere Ansicht über die Constitution dieses Gases aussprach; er meinte, es bestehe aus Schwefel, Phlogiston und Hitze; den Schwefel lehrte er durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Chlors daraus abscheiden. — Vor ihm hatte Meyer gemeint, der Schwefel werde von dem Dampfe, welcher bei der Zersetzung der Schwefelleber sich bilde, nur mitgerissen und sei die Ursache seiner Entzündlichkeit; Rouelle hatte 1774 gemeint, durch Waschen mit Wasser könne man dem Gase den Schwefel entziehen, und es sei dasselbe, wie die entzündliche Luft aus den Metallen; Baumé hatte in demselben Jahre die Schwefelleberluft für sehr reich an Phlogiston erklärt, und ihre giftigen Eigenschaften wie ihre Brennbarkeit hieraus ableiten wollen.

Zunächst nach Scheele arbeitete Bergman darüber, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1778 und in einer Dissertatio de aquis medicatis calidis arte parandis. Er bewies die Identität der Schwefelleberluft mit der in Schwefelwassern befindlichen, und lehrte viele Reactionen kennen, welche diese Luft mit Metallsolutionen zeigt. Er sprach auch davon, daß dieses Gas Lackmustinctur röthet, schien jedoch zu glauben, daß dieses nur bei nicht gewaschenem Gas eintrete.

Die Schwefelleberluft wurde jetzt von vielen Chemikern untersucht, von allen, welche über brennbares Gas Versuche anstellten. Ich hebe hier nur die wichtigsten Forschungen hervor. — Scheele's Ausspruch über die Constitution dieses Gases war von den meisten Anhängern der Phlogistontheorie so aufgefaßt worden, daß sie es als eine Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff (welcher damals meist als identisch mit Phlogiston galt) und Wärmestoff betrachteten. Diese Ansicht wurde durch Gengembre

bestätigt, welcher 1785 der Pariser Akademie eine Abhandlung darüber vor- Schwefelwasserstoff.
legte. Nach ihm bildet sich dieses Gas aus Schwefelleber durch Säure unter Zersetzung des Wassers, dessen Bestandtheile einen Theil des bisher mit dem Alkali verbundenen Schwefels zu dem hepatischen Gas, einen andern zu Schwefelsäure machen. Demgemäß erhielt diese Luftart, welche bisher nach Scheele als stinkende Schwefelluft, meist aber als Schwefelleber- oder hepatische Luft benannt worden war, die Bezeichnung hydrogène sulfuré. Gegen die Annahme einer solchen Constitution dieses Gases sprach sich Kirwan aus in den Philosophical Transactions für 1786. Er behauptete, dasselbe enthalte keinen Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil, wenn es aus Schwefelleber (die man damals noch für eine Verbindung von Schwefel mit Alkali hielt) dargestellt sei; wohl enthalte das aus Schwefeleisen entwickelte Gas Wasserstoff, aber nur beigemengt. Das hepatische Gas sei Schwefel, welcher durch Wärmestoff in Luftform gebracht sei. Kirwan untersuchte übrigens die Niederschläge, welche dieses Gas in Metallösungen hervorbringt, genauer als irgend Einer vor ihm; er zuerst lieferte den Beweis, daß es wirklich saure Eigenschaften hat, im reinen Zustande Lackmustinctur röthet, und sich mit den Alkalien und Erden verbindet.

Kirwan's Ansicht über die Constitution des Schwefelwasserstoffgases fand keine Anhänger. — In der chemischen Analyse wurde dieser Körper jetzt öfter angewandt, zunächst zur Abscheidung des Bleies, wie denn Fourcroy und Hahnemann 1787 das damit gesättigte Wasser zur Weinprobe empfahlen. — Vollständiger wurde dieser Körper noch 1796 durch Berthollet untersucht, welcher seine Eigenschaften und Verbindungen genauer bestimmte, und es als eine wahre, sauerstofffreie, Säure hinstellte.

In die deutsche Nomenclatur wurde die Bezeichnung Schwefelwassergas durch Scherer und Gilbert in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts, der Name Hydrothionsäure durch Trommsdorf 1801 eingeführt.

Die schwefelreichere Verbindung mit Wasserstoff beobachtete zuerst Wasserstoffschwefel.
Scheele. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) berichtete er, wenn man zu einer Auflösung des Schwefels in Alkali viel Säure auf einmal gieße, so entstehe weniger stinkende Luft und es bilde sich ein dünnes Oel, welches an der Luft bald dick und hart werde. Scheele meinte, dieses Oel sei eine ähnliche Verbindung, wie die stinkende Schwefelluft, nur enthalte das erstere weniger Hitze und Phlogiston, und sei deßhalb

Wasserstoffschwefel. nicht luftförmig. Zunächst machte auf diese Verbindung wieder Berthollet (1796) aufmerksam, welcher sie als soufre hydrogèné, im Gegensatz zu dem hydrogène sulfuré, bezeichnete. Erst später wandten andere Chemiker dieser Substanz ihre Untersuchung zu.

Schwefelkohlenstoff. In der eben erwähnten Abhandlung (1777) Scheele's giebt dieser auch an, daß der Schwefel und die Kohle bei dem Erhitzen eine stinkende, durch Wasser nicht absorbirbare Luft geben, welche er für Schwefelwasserstoff hielt, und aus dem Schwefel durch das Phlogiston der Kohlen erzeugt glaubte. Es läßt sich nicht wohl entscheiden, ob Scheele hier den Dampf des Schwefelkohlenstoffs wahrgenommen habe. In flüssigem Zustande erhielt diesen Körper zuerst Lampadius *) 1796 zufällig, als er Schwefelkies mit Kohlen destillirte; doch gelang es ihm nicht, denselben wieder darzustellen. Bei den Streitigkeiten über das Kohlenoxydgas (vgl. Seite 295 f.) untersuchten Clément und Désormes 1802, ob wirklich die Kohle eine hinlängliche Menge von Wasserstoff enthalte, daß man in dem Kohlenoxydgas Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil anzunehmen habe; sie studirten zu dem Ende auch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen, und erhielten den Schwefelkohlenstoff auf die Weise, wie man auch jetzt noch diese Verbindung gewöhnlich darstellt; auch seine Bildung aus Kohle und Schwefelantimon beobachteten sie. Sie hielten die entstehende Flüssigkeit

---

*) Wilhelm August Lampadius war 1772 zu Hehlen, einem braunschweigischen Dorfe, geboren. Er erlernte zu Göttingen die Apothekerkunst und studirte dann daselbst Naturwissenschaften. Nach einer Reise durch Rußland wurde er 1794 außerordentlicher und 1795 ordentlicher Professor der Chemie und Hüttenkunde an der Bergakademie zu Freiberg, wo er besonders für die wissenschaftliche Begründung der Metallurgie thätig war. Er starb 1844. Von seinen Schriften gehören mehrere der Meteorologie an; auf die Chemie haben Bezug: »Kurze Darstellung der Theorien über das Feuer« (1793), »Beiträge zur Erweiterung der Chemie und deren Anwendung« (1804), »Systematische chemische Darstellung der einfachen Naturkörper u. s. w.« (1806), »Grundriß der Elektrochemie« (1817), »Handbuch der chemischen Analyse der Mineralkörper« (1801, Nachträge dazu 1818), »Erfahrungen im Gebiete der Chemie und Hüttenkunde« (2 Bde., 1816 u. 1817), »Grundriß der technischen Chemie« (1815), »Experimente der technischen Chemie« (1815), »Handbuch der Hüttenkunde« (4 Bde., 1801 — 1810, neue Auflage 1817 — 1818, Supplemente dazu 1818 — 1826), »Handwörterbuch der Hüttenkunde« (1817) »Grundriß der allgemeinen Hüttenkunde« (1827), und mehrere kleinere Schriften.

zuerst für Wasserstoffschwefel, überzeugten sich aber bald von ihrer Eigenthümlichkeit, und erklärten sie für eine wasserstofffreie Verbindung von Schwefel mit Kohle. Sie erhielten den Schwefelkohlenstoff noch nicht vollkommen rein, und hielten den mit Schwefel fast bis zur Consistenz gesättigten für verschieden von dem flüssigen; sie meinten, es sei möglich, daß selbst eine gasförmige Verbindung von Kohle mit Schwefel existire. Berthollet erklärte sogleich, daß die Versuche von Désormes und Clément den Kohlenstoffgehalt der neuen Verbindung darzuthun scheinen, daß aber die große Flüchtigkeit derselben anzeige, daß auch Wasserstoff in ihr enthalten sei. Lampadius erhielt 1803 die schon 1796 wahrgenommene Flüssigkeit wiederum bei der Destillation schwefelkieshaltenden Holzes, und lehrte sie nun aus Schwefelkies und Kohle darstellen. Er konnte in den Verbrennungsproducten keine Kohlensäure auffinden, und glaubte, diese seien nur schweflige Säure und Wasser; hiernach und nach der vermeintlichen Beobachtung, jener Körper theile dem Wasser alle Eigenschaften mit, welche dieses mit Schwefelwasserstoff gesättigt zeige, hielt er ihn für eine Verbindung von Schwefel und Wasserstoff, die er als Schwefelalkohol bezeichnete, und welche von dem durch Clément und Désormes erhaltenen Körper verschieden sei. Doch stimmten die physikalischen Eigenschaften beider Substanzen vollkommen überein, und Amedée Berthollet publicirte 1807 eine Untersuchung, wonach Clément's und Désormes' Schwefelkohlenstoff keine Kohle enthalten und nur aus Schwefel und Wasserstoff bestehen sollte. A. Berthollet stützte sich dabei darauf, das Gas dieses Körpers gebe mit Sauerstoff verbrannt keine Kohlensäure. Er behauptete, die Kohle enthalte immer Wasserstoff, und ebenso der Stangenschwefel; aus der Einwirkung beider bilde sich bei der Rothglühhitze flüssiger Wasserstoffschwefel, bei stärkerer Hitze eine gasförmige Verbindung von Schwefel, Kohle und Wasserstoff. Auch Vauquelin sprach sich 1807 für diese Ansicht über die Constitution des von Clément und Désormes so genannten Schwefelkohlenstoffs aus, und behauptete, daß nichts auf einen Kohlenstoffgehalt desselben schließen lasse, auf Versuche gestützt, welche er mit Robiquet angestellt hatte. Diese Meinung erhielt sich auch, bis Cluzel der Pariser Akademie 1811 eine Untersuchung vorlegte, wonach jene Verbindung Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten sollte. Berthollet, Thénard und Vauquelin berichteten über diese Arbeit, auf Versuche hin, welche der Letztere anstellte. Vauquelin zersetzte jene Verbindung mittelst glühenden Kupfers, und

Schwefelkohlenstoff.

erhielt dabei Schwefelkupfer und Kohle; er bestimmte die Zusammensetzung zu 14 — 15 Procent Kohle auf 86 — 85 Schwefel, welche Zusammensetzung Berzelius' und Marcet's 1812 ausgeführte Untersuchung bestätigte, in welcher der Schwefelkohlenstoff durch glühendes Eisenoxyd zerlegt wurde.

Schwefelmetalle.

In früher Zeit bereits waren Schwefelmetalle bekannt, wie das Schwefelantimon, das Schwefelarsenik, der Zinnober u. s. w., ohne daß jedoch damit eine Kenntniß der Bestandtheile verbunden gewesen wäre. Wichtiger als die Beweise für frühes Bekanntsein natürlich vorkommender Schwefelmetalle ist für die Chemie die Angabe, wann zuerst solche Verbindungen künstlich dargestellt wurden, weil die Synthese hier, wie bei vielen anderen Körpern, sogleich zu einer Ansicht über die Constitution leitete. Bei den alexandrinischen und griechischen Alchemisten vom 5. Jahrhundert an findet man zuerst Mittheilungen, wonach sie bereits Schwefel mit Metallen zu vereinigen suchten; diese Mittheilungen sind jedoch meist unklar und ohne Angabe bestimmter Resultate. Diese findet man im 8. Jahrhundert bei Geber, welcher in seiner Summa perfectionis magisterii sich folgendermaßen ausspricht: Qui in praeparatione sulphur commiscere et amicare corporibus noverit, sciet unum de secretis naturae maximum. — — Quodcunque corpus (metallicum) ex ipso (sulphure) calcinatur, acquirit pondus sine dubio; aes quoque assumit ex eo solis effigiem; Mercurio quoque associatum et assatum per sublimationem fit usufur (Zinnober). Calcinantur denique omnia corpora ex eo facile, praeter Solem et Jovem; Sol vero difficillime. Als Verbindungsproducte des Schwefels mit Metallen kannte er also das Schwefelkupfer und den Zinnober; er wußte, daß der Schwefel sich nicht leicht mit dem Golde vereinigt, und daß seine Verbindung mit Metallen diese schwerer macht. Die Einwirkung des Schwefels auf geschmolzene Metalle besprachen nachher die Alchemisten als eine häufig vorkommende Sache; Albertus Magnus im 13. Jahrhundert weiß in seiner Schrift de rebus metallicis, daß der Schwefel sich mit allen Metallen, außer dem Golde, auf diese Art verbinden kann, und erklärt dies durch die Annahme ähnlicher Bestandtheile in dem Schwefel und den Metallen (vgl. Theil II, Seite 288).

Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

Der Umstand, daß man das hypothetische Princip der Verbrennlichkeit in den gediegenen Metallen als sulphur bezeichnete, macht den Nachweis

Schwefelmetalle.

Erkenntniß des Schwefels in den natürlichen.

etwas unſicher, wann man in natürlich vorkommenden Schwefelmetallen den Schwefelgehalt beſtimmt erkannt habe, da die Angabe, in einem Mineral ſei sulphur enthalten, keineswegs immer in dem letztern Sinne gedeutet werden darf Doch ſcheint mit Sicherheit aus Albertus Magnus' Ausſage hervorzugehen, daß ihm der Schwefelgehalt natürlicher Schwefelmetalle bereits bekannt war. Er bezeichnete dieſe in ſeiner Schrift de rebus metallicis ziemlich allgemein als Marchasitas, dieſes Wort etwa in der Bedeutung nehmend, wie nachher die Bezeichnung Kieſe oder Glanze gebraucht wurde, begriff aber beſtimmt auch den Schwefelkies darunter. Von der Marchasita ſagt er nun: Ipsam habere sulphureitatem comperimus manifesta experientia. Nam cum sublimatur, ex illa emanat substantia sulphurea manifesta comburens. Et sine sublimatione similiter perpenditur illius sulphureitas. Nam si ponatur ad ignitionem, non suscepit illam, priusquam inflammatione sulphuris inflammetur et ardeat. — Bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert bedeutet sulphur der Metalle oder des Antimons faſt nie den Schwefel aus den Schwefelmetallen oder aus dem Schwefelantimon; doch kannte er den Gehalt des letztern an gemeinem Schwefel. Er unterſcheidet im »Triumphwagen des Antimonii« von dem natürlichen vorkommenden Spießglanzerz zwei Arten, (graues und weißes), und ſagt, das eine (Grauſpießglanzerz) enthalte viel Schwefel, das andere (Weißſpießglanzerz) nicht; daß er unter dieſem Schwefel gemeinen verſteht, geht aus einer andern Stelle derſelben Schrift hervor, wonach ſich aus jenem Erz ziehen laſſe »ein Schwefel, welcher da brennt wie ein anderer gemeiner Schwefel, ſo daß man Büchſenpulver daraus bereiten kann«. Hinſichtlich des Schwefelantimons kannte auch Glauber den Schwefelgehalt (vgl. Theil II, Seite 302). Kunkel leugnete in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen von denen principiis chymicis«, daß in dem Bleiglanz, dem Silberglanz, dem Rothgültigerz u. ſ. w. Schwefel enthalten ſei, obgleich er von dem zweiten bemerkt hatte, daß ein demſelben ganz ähnlicher Körper durch Zuſammenſchmelzen von Silber und Schwefel erhalten werden kann, und er auch den Schwefelgehalt in Kupfererzen, in dem Zinnober und dem rohen Spießglanz als erwieſen betrachtete. Daß der Schwefel in dem letzteren mit dem gemeinen vollkommen übereinſtimmend ſei, bewies er noch beſonders in ſeinem (erſt 1716 publicirten) Laboratorium chymicum. Auch N. Lemery betrachtete es in ſeinem Cours de chymie (1675) als erwieſen, daß der rohe Spießglanz einen dem

gemeinen Schwefel mindestens sehr ähnlichen Körper enthalte. — Bei Boerhave heißen die Schwefelmetalle semimetalla sulphurea.

Erkenntniß der verschieden großen Verwandtschaft des Schwefels zu den Metallen.

Die verschieden große Verwandtschaft, mit welcher der Schwefel sich mit den verschiedenen Metallen verbindet, erörterte Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sogenannten sulphure« (1718). Eine Reihe zusammenhängender Experimente kommt zu jener Zeit noch selten genug vor, daß seine Worte hier Anführung verdienen: »Die Metalle verdienen Aufmerkung, wie der Schwefel eines leichter als das andere ergreifet, welches durch folgende Experiment am klärlichsten zu erweisen. — Wenn man Zinnober, z. E. 6 Unz, mit 2 Unz Reguli Antimonii aus einer Retorte treibet, so gehet das Queckſilber lebendig über; der Schwefel aber wird mit dem regulo, soviel er ergreifen kann, wieder zu Spießglas. — Dieses Spießglas 3 Theil mit 2 Theil Silber verdeckt geschmolzen, so ziehet das Silber den Schwefel an sich (doch fället etwas Silber mit in den regulum) und stehet in einer Schlacke oben. — Diese Silberschlacke mit gleich schwer Blei wieder verdeckt geschmolzen, so fället das Silber mit etwas Blei, und stehet oben auf eine schwefelige Bleischlacke. — Diese Bleischlacke mit halb so schwer Kupfer geschmolzen, so fället das Blei, und stehet eine schwefelige Kupferschlacke darüber. — Diese Schlacke mit halb so schwer Regulo Antimonii und auch halb so schwer Eisen geschmolzen, so fället das Kupfer in den Regulum (welcher nur deßwegen dazu gesetzt wird, weil das Kupfer für sich gar zu schwer schmelzet) und oben stehet eine schwefelige Eisenschlacke. — Diese Eisenschlacke klein zerrieben und mit Scheidewasser das Eisen solviret, so liegt der Schwefel an dem Boden. Ist zwar schwarz; wenn man ihn aber sublimiret, gehet er gelb in die gewöhnlichen flores. — Durch diese Experiment erweiset sich des Schwefels Abfall, von einem Metall an das andere.«

Ansichten über ihre Constitution.

Stahl sprach auch zuerst bestimmt aus (was übrigens schon die ihm zunächst vorhergehenden Chemiker gedacht zu haben scheinen), daß das Metall als reguliniſches in dem Schwefelmetall enthalten ist; seines Beweises, daß sich Schwefel mit keinem verkalkten Metall vereinigt, habe ich schon oben (Seite 78) erwähnt. Auch Boerhave betrachtete in seinen Elementis chemiae (1732) die Metalla sulphurea (welche er übrigens als eine Unterabtheilung der Halbmetalle aufführt, vergleiche Seite 95), als reguliniſches Metall und verum sulphur fossile enthaltend. Prouſt bewies im Anfange dieses Jahrhunderts noch besonders für viele Schwefelmetalle, daß sie keinen Sauerstoff enthalten, wenn er gleich noch für einzelne,

das Zinnsulphid z. B., einen Sauerstoffgehalt annahm; Berthollet dagegen behauptete 1796 und noch in seiner Statique chymique, daß sich der Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, und meinte namentlich, in manchem Schwefelkies sei das Eisen schwach oxydirt. Die Frage, ob sich Schwefel mit Oxyden vereinigen könne, gewann besonderes Interesse nach der Entdeckung der Alkalimetalle, wo sie in eine Discussion über die Constitution der Schwefelleber (vgl. Schwefelkalium) überging. — Daß sich eine Schwefelverbindung eines Metalls mit einem Oxyd desselben wirklich chemisch verbinden kann, entdeckte später Arfvedson (1822). Schwefelmetalle. Ansichten über ihre Constitution.

Was die Schwefelmetalle betrifft, welche durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Oxyde entstehen, so sprach Berthollet schon 1796 aus, daß hierbei der Wasserstoff des erstern sich oft mit dem Sauerstoff der letztern zu Wasser vereinige; er nahm indeß nicht an, daß eine solche Wasserbildung jedesmal vollständig eintrete, er glaubte an die Möglichkeit, es könnten trockne schwefelwasserstoffsaure Metalloxyde bestehen. In seiner Statique chymique (1803) giebt er jedoch an, Gay-Lussac habe für mehrere von ihm angeführte Beispiele die Unrichtigkeit seiner Ansicht bewiesen.

Proust's Untersuchungen (vgl. Theil I., Seite 359) stellten fest, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Metallen nur in constanten Gewichtsverhältnissen stattfinden. Die Uebereinstimmung, welche zwischen den Oxydations- und den Schwefelungsstufen eines Metalls stattzufinden pflegt, hob vorzüglich Berzelius (seit 1811) hervor.

Daß sich Schwefelverbindungen unter einander, ähnlich wie Sauerstoffverbindungen zu Salzen, vereinigen können, entdeckte gleichfalls Berzelius. Schon in einer Abhandlung über die geschwefelten Alkalien und Erden in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1821 machte er darauf aufmerksam, daß sich die Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdmetalle mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle ebenso vereinigen, wie die Oxyde dieser Körper unter sich zusammentreten. Die so entstehenden Schwefelsalze untersuchte er genauer noch 1825 und 1826.

Die Feuererscheinung, unter welcher sich der Schwefel mit Metallen vereinigt, scheint zuerst van Helmont wahrgenommen zu haben, welcher angiebt, bei dem Rösten von Blei mit Schwefel und Quecksilber Feuer wahrgenommen zu haben, ohne daß ein brennender Körper die Mischung berührt habe. Später spricht Kunkel manchmal davon, das lumen des Schwefels scheide sich m dem volatile desselben ab, wenn man Schwefel mit Metal- Wahrnehmung der Feuererscheinung bei ihrer Bildung.

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmetalle.

len, namentlich mit Kupferfeile, erhitze, wo der andere Bestandtheil des Schwefels, eine Säure, sich mit der Erde der Metalle vereinige; er erwähnt namentlich in seinem Laboratorium chymicum (1716 erschienen) des Erglühens von Schwefel mit Zinn, Blei und Antimon bei dem Erhitzen und vergleicht es mit demjenigen, welches sich bei dem Erhitzen mit Salpeter zeige. Stahl war gleichfalls mit dieser Erscheinung wohl bekannt, und suchte sich bereits zu erklären, wie diese Feuererscheinung ohne Zutritt der Luft vor sich gehen kann; sie beruht nach ihm auf einer Abscheidung des Phlogistons aus dem Schwefel und aus dem Metalle, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure (1718)« sagt er darüber: »Ich bemerke nur kürzlich von der Entzündung des Schwefels mit dem Eisen, Zinn und Blei, daß allerdings so viel vom Schwefel mit solchen Metallen sich wirklich flammend entzündet, auch wirklich dergestalt destruiret werde, daß es sein Theilchen Verbrennliches, mit gleichmäßigen Theilchen in solchen Metallen haftenden brennlichen Wesens vergesellschaftet, fahren lasse; — — und daß eigentlich das, in solcher Salzmischung innig verhaftete Wasserstäubchen, da es in solcher Losreißung wie zu einem Luftdunst wird, den Brand der brennlichen Stäubchen in die Heftigkeit und Gestalt einer lichten Flamme, oder doch (mit dem Eisen) rothen hellen Gluth, aufblase.« Und in derselben Schrift: »Das einige möchte zu weiterem Nachdenken kürzlich berühret werden, daß der Schwefel auch mit dem Queckſilber selbsten ein solches Entzünden abgebe, wovon sich ein schwarzer Rauch an die Seiten, zumal eines engen dazu gebrauchten Kolbens anschläget.« Nachher wurde dieses Phänomen lange Zeit hindurch nicht beachtet; deutlich beschreibt es wieder Scheele, welcher in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) sagt: »Man siehet beinahe bei jedwedem Metalle, welches im Feuer mit Schwefel eine Vereinigung eingehen kann, daß in eben dem Augenblicke, da solches geschiehet, die Mischung sich entzündet; es entsteht aber auch eine dergleichen ähnliche Erscheinung, wenn diese Verbindung in verschlossenen Gefäßen unternommen wird.« Er beschreibt nun, wie sich bei dem Erhitzen in einer Retorte Eisen oder Blei mit Schwefel unter Entwicklung eines rothen Lichtes vereinig. Scheele gab die Erklärung, bei dieser Vereinigung trete das Phlogiston aus dem Metalle, und vereinige sich mit der Hitze, welche man zuführe, zu Licht. Für die ersten Antiphlogistiker, welche jede Verbrennung als die Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff betrachteten, war es damals schwer, eine Erklärung zu geben; indem sie die Feuererschei-

nung davon ableiten wollten, daß immer etwas Luft oder Wasser zugegen sei, deren Sauerstoffgehalt eine Verbrennung und Lichtentwicklung möglich mache, arbeiteten sie Denjenigen in die Hände, welche aus jenen Versuchen einen Einwurf gegen das Lavoisier'sche System ableiteten. Die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwlandt, Bondt und Lauwerenburgh zeigten 1793, daß die Feuererscheinung auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen in sauerstofffreien Gasen stattfindet. Berthollet zuerst unter den Antiphlogistikern gestand hierauf zu, daß eine Feuererscheinung bei der Bildung von Verbindungen auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff eintreten könne (vgl. Seite 168).

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmetalle.

Phosphor (von φωσφόρος, Licht gebend, Lichtträger) hieß während des vorigen Jahrhunderts jeder Körper, welcher im Dunkeln, ohne angezündet zu sein, leuchtet. Das erste chemische Präparat, an welchem man diese Eigenschaft wahrnahm, war der schon im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte bononische Leuchtstein (vergl. bei Baryterde), welcher auch bereits 1640 unter dem Namen Litheosphorus (aus litheophosphorus, steinerner Lichtträger, zusammengezogen?) von dem Italiener Fortunius Licetus beschrieben wird. Gebräuchlicher wurde noch das Wort Phosphor unter den Chemikern, als der Deutsche Balduin 1674 den wasserfreien salpetersauren Kalk (vgl. da) als einen Lichtträger erkannte, und als phosphorum hermeticum bezeichnete.

Phosphor. Früherer Begriff dieses Wortes.

Der letztere Name trug sich bald auf den jetzt ausschließlich als Phosphor bezeichneten Körper über, dessen chemische Erkenntniß wir jetzt genauer betrachten wollen, ohne zugleich die Geschichte aller sonst als Phosphor bezeichneten Substanzen schon hier zu geben, da sich dafür weiter unten bessere Gelegenheiten bieten werden.

Hinsichtlich des Antheils, welchen verschiedene Chemiker an der Entdeckung des Phosphors haben, herrscht insofern einige Ungewißheit, als sie selbst sich ihre Verdienste zu vindiciren suchten, aber von Gleichzeitigen Widersprüche erhoben wurden. Am vollständigsten verbreitet sich über die Entdeckung des Phosphors Kunkel in seinem Laboratorium chymicum. Diesem glückte es, Balduin's Phosphor — welchen der Letztere 1774 entdeckte, seine Bereitung aber vor Kunkel geheim hielt — nachzumachen.

Entdeckung des Phosphors.

Entdeckung des Phosphors.

Er erzählt nun, einige Wochen nach der Entdeckung dieses Phosphors habe er (von Wittenberg) nach Hamburg reisen müssen, und ein Probestück von jenem Präparate mitgenommen. Bei Gelegenheit, daß er dieses in Hamburg vorgezeigt habe, sei ihm gesagt worden, ein verunglückter Kaufmann, der sich Doctor Brand nennen lasse, habe neulich eine ähnliche Substanz entdeckt, welche in der Dunkelheit fortwährend leuchte. Er habe darauf mit Brand Bekanntschaft gemacht, auch dessen Präparat gesehen, die Zubereitung desselben aber nicht erfahren können. Dies Alles habe er an einen Freund, Krafft in Dresden, gemeldet, welcher hierauf heimlich nach Hamburg gereist sei und von Brand das Geheimniß für 200 Thaler gekauft habe, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel sei nach Wittenberg zurückgekehrt, und da er auf nochmalige Bitten von Brand nichts über die Bereitung des Phosphors erfahren, so habe er diese selbst zu entdecken gesucht. Er gesteht zu, daß er bereits wußte, Brand habe ihn aus Urin dargestellt. Bald habe er auch die Bereitung gefunden. Jetzt kamen die ersten öffentlichen Nachrichten über den neuen Körper heraus; Kunkel's Freund, der Wittenbergsche Professor Kirchmaier beschrieb ihn 1676 in einer Dissertation: Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta, und Kunkel selbst publicirte 1678 eine »öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunderpilulen«.

Etwas anders berichtet den Hergang Leibnitz, von welchem die Miscellanea Berolinensia von 1710 einen Aufsatz über die Entdeckung des Phosphors enthalten. In diesem finden sich einige nachweisbare Unrichtigkeiten, doch scheint Leibnitz mit den in Rede stehenden Personen gut bekannt gewesen zu sein. Er sagt aus, Brand sei früher Soldat gewesen, und habe sich durch Heirath Vermögen erworben, dieses aber durch alchemistisches Laboriren verthan, obwohl er nicht nach dem eigentlichen Stein der Weisen gesucht, sondern nur nach Particularprocessen (um einzelne Metalle zu veredlen) gearbeitet habe. Den Phosphor habe er entdeckt, als er nach der Angabe Anderer aus Urin einen Liquor habe darstellen wollen, welcher Silber zu Gold zeitigen solle. Die Bereitung des Präparats habe Brand in Hamburg an Krafft und an Kunkel offen gelehrt, dem Letztern sei aber das Verfahren nach seiner Rückkehr nicht sogleich geglückt, und als es ihm dann gelungen sei, habe er sich fälschlich für den Entdecker des Phosphors ausgegeben.

Entdeckung des Phosphors.

Diejenigen, welche zuerst von der Verfertigung des Phosphors Kenntniß hatten, verschwiegen dieselbe oder verkauften sie als ein Geheimniß. Der Phosphor selbst galt damals für eine der kostbareren und merkwürdigsten Substanzen, und die Besitzer desselben präsentirten sich damit vor hohen Personen; so z. B. zeigte Krafft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin, und 1677 Karl II. von England zu London. Bei der letztern Gelegenheit wurde Boyle mit dem Phosphor bekannt, und zwar, wie er behauptet, ohne von Krafft über die Bereitung mehr erfahren zu können, als daß zu demselben etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Boyle versichert, darauf hin selbstständig die Darstellung des Harnphosphors gesucht und gefunden zu haben. Er beschrieb die neue Substanz in seinen Schriften: The Aërial Noctiluca etc. (1680), New Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681) u. a. Eine Beschreibung seines Verfahrens, den Phosphor zu bereiten, deponirte er 1680 bei dem Secretariat der Royal society; sie wurde in den Philosophical Transactions für 1692 veröffentlicht. — Krafft selbst versicherte indeß später (wie Stahl, der mit ihm bekannt war, in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc., 1731, aussagt), er habe seine Bereitungsmethode an Boyle offen mitgetheilt.

Darstellung des Phosphors.

In der That bereitete Boyle den Phosphor gerade so, wie Kunkel (dessen Verfahren Homberg mit angesehen hatte und 1692 der Pariser Akademie bekannt machte), was zu dem Glauben Anlaß geben kann, daß beide wirklich nach derselben Vorschrift arbeiteten. Die Darstellung bestand in der Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischtem Harn bei sehr starkem Feuer. Aehnliche Methoden wurden schon um 1683 hin und wieder publicirt, denn außer Kunkel und Boyle kannten noch mehrere andere Personen das Geheimniß der Phosphorbereitung, de Krafft und Brand es bald für billigen Preis den Wißbegierigen mittheilten, und namentlich Letzterer es, wie Kunkel erzählt, zuletzt für 10 Thaler Jeden lehrte. Die Mittheilungen von beiden waren indeß in vielfacher Beziehung mangelhaft, und der Proceß gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab geringe Ausbeute. Kunkel selbst sagt in seiner letzten Schrift, dem Laboratorium chymicum (1716 gedruckt), er bereite den Phosphor seit einiger Zeit nicht mehr, weil er zu vielen Unglücksfällen Anlaß geben könne. — Ich halte es für unnöthig, hier alle Schriften jener

Darstellung des Phosphors.

Zeit anzuführen, welche über die Darstellung des Phosphors etwas enthalten; sehr wenigen Chemikern nur glückte es, ihn in erheblicher Quantität zu erhalten. Ein Deutscher, Gottfried Hankwitz, war der Einzige, welcher die Phosphorfabrikation zu London mit Vortheil betrieb; er hatte die Darstellung desselben von Boyle gelernt und versorgte allein die anderen Chemiker mit der kostbaren Substanz. Nach Juncker's Angabe (1730) wurde damals die Unze Phosphor in England mit $10\frac{1}{2}$, in Amsterdam mit 16 Dukaten bezahlt. — 1737 bot ein Fremder der französischen Regierung das Geheimniß, Phosphor mit sicherem Erfolg zu bereiten, zum Kauf an; das Anerbieten wurde angenommen, der Proceß durch Hellot, Dufay, Cl. J. Geoffroy und Duhamel geprüft und durch den Erstern veröffentlicht; er bestand in der Destillation von abgedampftem Harn mit Sand und Kohle. Doch auch nach diesem Verfahren erhielt man nur geringe Ausbeute; einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harne anempfahl. Die weiteren Verbesserungen in der Darstellung des Phosphors knüpfen sich an die gleich zu erwähnende Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Vorkommen des Phosphors.

Das Vorkommen von Phosphor wurde also zuerst in dem Urin bemerkt; daß er sich auch aus der Kohle des Senfs und der Kresse erhalten lasse, sagte der Deutsche B. Albinus bereits 1688 in seiner Dissertatio de phosphoro liquido et solido. Den Phosphorgehalt der Gewächse bestätigte Marggraf, welcher ihn 1743 aus Senf, Gartenkressensaamen, Weizen u. a. darstellte. Ob die Entdeckung, daß die Knochen phosphorsauren Kalk enthalten, Gahn oder Scheele angehört, ist nicht ganz gewiß. Scheele erwähnte dieser Sache zuerst, indem er in seiner Arbeit über den Flußspath (1771) sagte, es sei vor Kurzem entdeckt worden, daß die in den Knochen und Hörnern enthaltene Erde mit Phosphorsäure gesättigt sei, ohne aber anzugeben, ob er dieses gefunden habe. Bergman schrieb in der Ausgabe von Scheffer's Vorlesungen, welche er 1775 besorgte, an einer Stelle diese Entdeckung Gahn zu, welcher sie 1769 gemacht habe, an einer andern Scheele. Der Letztere hat dieselbe nie selbst in Anspruch genommen, aber Freunde von ihm suchten sie ihm zu wahren und bezogen sich dabei auf Briefe von demselben, so daß er mit Wahrscheinlichkeit als der Entdecker der Phosphorsäure in den Knochen zu betrachten ist. — Im Mineralreiche wies die Phosphorsäure zuerst Gahn (1780) nach,

in der Verbindung mit Bleioxyd; Klaproth und Proust fanden sie bald darauf (1788) auch an Kalkerde gebunden.

Benennung des Phosphors

Der Phosphor wurde längere Zeit von den anderen phosphoresciren-den Substanzen durch ein auszeichnendes Beiwort unterschieden. Bei Kunkel heißt er Phosphorus mirabilis oder auch Lumen constans, bei Boyle Noctiluca consistens, gummosa, constans, aërea oder glacialis, bei anderen Chemikern um 1700 Phosphorus fulgurans oder igneus, auch pyropus, u. s. w. Im 18. Jahrhundert wird er meist nach den Entdeckern Brand'scher, Kunkel'scher, Krafft'scher oder Boyle'scher Phosphor genannt, bis zu 1730 etwa auch oft englischer, weil der meiste von England kam; von seiner Herkunft wurde er meist als Harnphosphor bezeichnet. Der Name Phosphor blieb dieser Substanz ausschließlich, als bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur die anderen Körper, welche diese Bezeichnung bisher mit ihm getheilt hatten, andere Benennungen erhielten. — Von der Erkenntniß der Eigenschaften des Phosphors will ich hier nur anführen, daß Boyle bereits seine Auflöslichkeit in Oelen kannte, und daß Sage 1781 seine reducirende Kraft auf Metallösungen entdeckte.

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Die Ansichten über die Constitution des Phosphors waren sogleich der phlogistischen Theorie gemäß, da die Entdeckung des erstern Körpers der Aufstellung der letzteren nur um kurze Zeit voranging. Aeußerungen, wie die Homberg's, welcher 1692 meinte, der Phosphor sei der fetteste (brennbarste) Theil des Urins, welcher an eine sehr entzündbare Erde concentrirt sei, wurden bald verlassen, und man erkannte an, der Phosphor bestehe aus Phlogiston und der Säure, welche bei seiner Verbrennung zurückbleibe. Daß dieser Rückstand der Verbrennung saure Eigenschaften habe, hatte schon Boyle (1681) erkannt. Keineswegs aber hielt man die Phosphorsäure sogleich für eine eigenthümliche, in ihrer Zusammensetzung ebenso einfache, wie etwa die Schwefelsäure. Stah lehrte im Gegentheil, sie bestehe aus Phlogiston und Salzsäure; er stützte sich darauf, daß in dem Harn viel Kochsalz enthalten sei, und daß das letztere bei Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derselben eine Farbe mittheile, welche der des Phosphors ähnlich sei. So sicher sprach Stahl diese Ansicht aus, daß er in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731) geradezu behauptete, es komme bei der Bereitung des Phosphors nur darauf an, die Salzsäure auf eine passende Art mit Phlo-

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

giston zu verbinden, und die künstliche Darstellung des Phosphors sei nicht schwerer, als die von ihm gelehrte (vergl. Seite 111) des Schwefels. — Fr. Hoffmann hielt in seinen Observationum physico-chymicarum selectiorum L. III (1722) die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure für eine Zusammensetzung aus Vitriolsäure und Salzsäure, und fand einige Anhänger. Boerhave meinte in seinen Elementis Chemiae (1732), es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper: Phosphorus accensus relinquit oleum vitrioli, aut simillimum acedine et pondere liquorem. Ueberhaupt, meinte Boerhave, sei der Phosphor dem Schwefel sehr verwandt. So sagte auch Hanckwitz in einem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Urin Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eins oder das andere daraus darstellen.

Die Ansicht, daß die Säure im Phosphor Schwefelsäure sei, wurde bald verlassen. Stahl's Meinung hingegen wurde angenommen, ohne daß man Beweise dafür beibringen konnte; Hellot theilte sie, und meinte 1737, nachdem er die Verbrennung des Phosphors und die Bildung einer Säure besprochen hat: par cette décomposition, on reconnaît que l'acide du sel commun s'est uni dans le phosphore à une matière grasse (brennbare), ohne die gebildete Säure auch nur irgendwie geprüft zu haben. Erst Marggraf wagte es 1743, die Richtigkeit von Stahl's Ansicht zu bestreiten; er destillirte verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen, ohne Phosphor zu erhalten, und zweifelte deßhalb, ob wirklich die Phosphorsäure phlogistisirte Salzsäure sei, fügte aber doch hinzu, er wolle die Möglichkeit nicht ganz leugnen. — Marggraf bestimmte zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte, daß die bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Säure mehr wiegt, als der angewandte Phosphor selbst wog, ohne indeß die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen; er zeigte, daß die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird, und sah darin einen Beweis, daß dieser aus Säure und Phlogiston bestehe.

Der Phosphor galt jetzt als aus einer eigenthümlichen Säure und Phlogiston zusammengesetzt, bis Lavoisier zeigte, daß der erstere ein Bestandtheil der Säure ist. Versuche über das Verbrennen des Phosphors waren es hauptsächlich, an welchen Lavoisier seine neue Theorie über die Verbrennung erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, daß die bei der Ver-

brennung des Phosphors entstehende Säure mehr wiegt, als dieser, und daß diese Gewichtszunahme von Luftabsorption herrührt, und er bewies dieses noch vollständiger in seinen Opuscules physiques et chymiques (1774). Eine größere Arbeit über die Phosphorsäure publicirte er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777 und 1780; er betrachtete hier die Phosphorsäure als aus Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt, und untersuchte ihre Salze. In dem letztern Jahre lehrte er auch die Phosphorsäure durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure darstellen, nachdem schon Scheele in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) dieser Entstehungsweise der Phosphorsäure gelegentlich erwähnt hatte. Von nun an wurde der Phosphor als ein chemisches Element anerkannt; die wenigen Hypothesen, welche über seine Mischung geäußert wurden — wie z. B. die von Girtanner (1800), daß er größtentheils aus Wasserstoff, mit einer kleinen Beimischung von Sauerstoff, bestehe, und die von H. Davy (1809), daß er Sauerstoff in seiner Mischung enthalten möge — brauche ich hier nicht weitläufiger zu besprechen, zumal da die letztere auf ganz analoge Beobachtungen hin aufgestellt und ebenso widerlegt wurde, wie oben (S. 311) über H. Davy's Hypothese in Betreff der Zusammensetzung des Schwefels angegeben wurde.

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Hinsichtlich der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure will ich hier nur kurz angeben, wann die abweichenden Reactionen derselben entdeckt wurden. — Die Reaction der phosphorsauren Salze auf Silbersolution scheint zuerst Marggraf untersucht zu haben, welcher 1746 angab, man könne eine gelbe silberhaltige Farbe machen, indem man salpetersaures Silber mit schmelzbarem Urinsalz (phosphorsaurem Natronammoniak) niederschlage. Daß geglühetes phosphorsaures Natron Silberlösung nicht mehr gelb, sondern weiß präcipitirt, entdeckte Clark 1828, und er unterschied die in diesem Salz enthaltene Säure als Pyrophosphorsäure von der gewöhnlichen. Daß die so veränderte Säure auch nach ihrer Trennung von dem Natron und in andere Verbindungen gebracht ihre Eigenthümlichkeit beibehalte, zeigte Gay-Lussac 1829. Die übrigen Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure sind zu neu, als daß sie hier angeführt zu werden brauchen; das nur ist noch zu erwähnen, daß Berzelius und Engelhart bereits 1826 die Verschiedenheit in der Reaction auf Eiweißlösung entdeckten, welche frisch geglühete und längere Zeit in Wasser gelöste Phosphorsäure zeigen.

Entdeckung der anderen Oxydationsstufen des Phosphors.

Darauf, daß sich der Phosphor in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, machte Lavoisier bereits 1777 aufmerksam. Sage beschrieb damals die Eigenschaften der Säure, welche bei langsamer Verbrennung des Phosphors entsteht, und erhielt Resultate, die von den Beobachtungen Lavoisier's über die Phosphorsäure abwichen, was dieser durch die Annahme erklärte, bei der schnellen Verbrennung bilde sich eine andere Säure, als bei der langsamen. Diese beiden Säuren wurden damals als acidum phosphori per deflagrationem und acidum phosphori per deliquium, von 1787 an als acide phosphorique und acide phosphoreux unterschieden. Fourcroy und Vauquelin untersuchten 1797 die Verbindungen der letztern Säure, zu deren Darstellung durch langsame Verbrennung B. Pelletier*) 1785 eine bessere Vorrichtung angegeben hatte. Aus Phosphorchlorür mit Wasser stellte die eigentliche phosphorige Säure zuerst H. Davy 1812 dar. Es unterschied diese von der durch langsame Verbrennung des Phosphors bereiteten Dulong 1816, und trug den Namen acide phosphoreux auf die erstere über; die letztere, bisher mit diesem Namen bezeichnete, nannte er acide phosphatique, und zeigte, daß sie keine eigenthümliche Salze bildet, hielt sie aber doch für eine bestimmte chemische Verbindung, während sie H. Davy 1818 für ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure erklärte. Davy hatte 1812 geglaubt (und vertheidigte es noch 1818), die Phosphorsäure enthalte auf dieselbe Menge Phosphor noch einmal so viel Sauerstoff, als die phosphorige Säure, welcher Irrthum durch Berzelius und Dulong 1816 berichtigt wurde.

Die unterphosphorige Säure entdeckte Dulong 1816, das Phosphoroxyd Pelouze 1832.

Phosphorwasserstoffgas.

Das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas entdeckte Gengembre 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge erhitzte. Von den Antiphlogistikern wurde es sogleich als eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff anerkannt, während Kirwan, welcher dieselbe Luftart 1784 selbstständig

*) Bertrand Pelletier, geboren zu Bayonne 1761, starb als Apotheker zu Paris 1797. Sein Sohn, Joseph Pelletier, war geboren zu Paris 1788; 1814 wurde er adjungirter Professor an der Ecole de pharmacie, deren Vicedirector er später wurde; die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1840 als associé libre auf; er starb 1842.

entdeckte, sie in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht über das Schwefelwas- Phosphorwasser-
serstoffgas (vergl. Seite 319) als Phosphor, der nur durch Zutritt von stoffgas.
Wärmestoff Luftgestalt angenommen habe, betrachtete. — Das schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhielt zuerst B. Pelletier 1790, bei dem Erhitzen von Säure, welche durch langsame Verbrennung des Phosphors dargestellt worden war. Das so bereitete Gas explodirte bei Mischung mit Sauerstoffgas und Stickoxydgas; in älteren Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie (dem von Girtanner z. B.) findet man auch diese Luft bereits als Phosphorwasserstoff angeführt, später wurde sie aber wenig beachtet, und H Davy, welcher sie 1812 ebenso wie Pelletier darstellte und ihre Zusammensetzung untersuchte, wird deßhalb gewöhnlich als ihr Entdecker genannt.

Bei der Berichterstattung über die Phosphorsäure habe ich oben nur Phosphorglas.
die Angaben über die reine Säure zusammengestellt; hier ist noch Einiges über das Phosphorglas nachzutragen, die kalkhaltige Säure, welche aus Knochenasche mit Vitriolöl dargestellt wird und zu einem luftbeständigen Glase geschmolzen werden kann. Diese unreine Phosphorsäure war schon vor der Entdeckung des Phosphors bekannt, wenigstens kann folgende Stelle aus Becher's Physica subterranea (1669) auf keinen andern Körper gehen. Ueber die verglasbare Erde sagt er hier: Hoc est quod inferre volo, dari in vegetabilibus terram fusilem, quemadmodum in mineralibus. Quis vero credat, ut trinam hanc analogiam probem, in animalibus quoque talem dari. Terram inquam fusilem, vitrescibilem, imo omnium nobilissimam, adeo ut vel totus Sinensium vasorum apparatus (chinesisches Porzellan) cum ea comparari nequeat. Altiora terrae animali mysteria insunt, quae hoc loco indiscriminatim publicare nefas esset et sacrilegium; sufficiat dixisse, magnam cum praefatis duabus terris (der vegetabilischen und mineralischen) in homine analogiam esse, imo complementum. O utinam ita consuetum foret et amicos haberem, qui ultimam istam opellam siccis et multis laboribus exhaustis ossibus meis aliquando praestarent, qui inquam ea in diaphanam illam, nullis saeculis corruptibilem substantiam redigerent, suavissimum sui generis colorem, non quidem vegetabilium virorem, tremuli tamen narcissuli ideam lacteam praesentantem; quod paucis quidem horis fieri posset. — — Hoc est quod concludere volo: homo vitrum est,

Phosphorglas. in vitrum redigi potest, sicut et omnia animalia, diaphanum, omnium vitrorum nobilissimum, et sui generis colore tinctum. — — Qua vero manipulatione praeparetur, non est propositi mei, propter varios abusus, hic propalare. Nachdem in Schweden die Zusammensetzung der Knochen ermittelt worden war, veröffentlichten Macquer und Poulletier de la Salle 1777 die Bereitung eines Glases aus Knochen, durch Schmelzen der mit Vitriolsäure daraus abgeschiedenen Phosphorsäure, als eine neue Entdeckung. Prouſt zeigte 1781, daß diesem Glase immer noch phosphorsaurer Kalk beigemischt ist.

Phosphors. Natronammoniak u. phosphors. Natron. An was die Phosphorsäure im Harn gebunden ist, war längere Zeit unbekannt. Homberg behauptete 1692, der Phosphor sei in den flüchtigen Theilen des Urins enthalten, welche aber im frischen Zustande durch gewisse andere Theile gebunden würden; man müsse zur Phosphorbereitung den Urin erst abdampfen und dann faulen lassen, und nicht umgekehrt, weil sonst bei der Fäulniß die phosphorhaltigen flüchtigen Theile frei würden. Erst Marggraf zeigte 1743, daß die Phosphorsäure des Harns in dem Salz enthalten ist, welches man aus demselben durch Abdampfen krystallisirt erhalten kann. Phosphorsaures Salz aus dem Harn ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen und von ihnen bei dem Löthen der Metalle angewandt worden. Unter Chrysocolla (von χρυσός, Gold, und κολλάω, verbinden, zusammenfügen), womit sie sehr verschiedenartige Stoffe bezeichneten, begriffen sie auch eine Substanz, welche zum Löthen der Metalle diene und aus Urin künstlich dargestellt werde. Geber spricht in seiner Schrift de investigatione magisterii von einem Salz, welches aus dem calcinirten Rückstande von abgedampftem Urin mit Wasser ausgezogen und krystallisirt werden soll, schwerlich also unverändertes Harnsalz war. Ganz dasselbe Verfahren, ein Salz aus dem Harn darzustellen, lehrte J. Hollandus im 15. Jahrhundert in seinem Tractat de spiritu urinae. Im folgenden Jahrhundert nannte Agricola außer anderen Zusätzen zum Probiren der Erze auf trocknem Wege auch ein sal ex urina decocta confectum. Von einem Salz aus dem Harn spricht später van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi (1644) und unterschied es von dem Kochsalz und dem flüchtigen Laugensalze. Marggraf bestimmte zuerst das aus dem abgedampften Urin krystallisirende Salz genauer; er zeigte, daß in ihm flüchtiges Alkali enthalten ist, welches in höherer Tempe-

ratur weggeht; er irrte, indem er den Rückstand von dem erhitzten Salz nur für Säure hielt, an welche das Ammoniak gebunden gewesen sei. Daß darin noch Natron enthalten sei, entdeckte Proust 1775. — In dem 16. bis 18. Jahrhundert wurde das Salz aus dem Harn als sal urinae fixum von dem flüchtigen Urinsalz (kohlens. Ammoniak) unterschieden; es hieß auch sal urinae nativum oder fusile, auch sal microcosmicum, insofern es aus dem Menschen stammt, welcher der großen Welt oder dem Makrokosmus als ihr verkleinertes Abbild oder der Mikrokosmus entgegengesetzt wurde. Phosphors. Natronammoniak u. phosphors. Natron.

Das nach dem Auskrystallisiren des ammoniakalischen Harnsalzes aus dem Urin anschießende phosphorsaure Natron nahm zuerst Hellot 1735 wahr, hielt es aber für etwas Gypsartiges; als eigenthümlich beschrieb es Haupt in seiner Dissertatio de sale mirabili perlato (1740); es wurde von jenem erstern Salze besonders nach seiner Eigenschaft unterschieden, daß es bei Glühen mit Kohle keinen Phosphor giebt, und längere Zeit als Perlsalz bezeichnet (seltener, nach Marggraf, als zweites schmelzbares Harnsalz). Pott hielt es in seiner Abhandlung von dem Urinsalz (1757) für eine Art Glaubersalz. Daß in ihm Natron enthalten sei, zeigte Proust 1775, aber die Säure darin hielt er nicht für Phosphorsäure, sondern er erklärte 1781 den Körper, der sich durch Behandeln des Perlsalzes mit Säuren und Weingeist (sog. saures phosphorsaures Natron) daraus abscheiden lasse, für eine eigenthümliche Substanz, welche in dem ammoniakalischen Harnsalze mit Phosphorsäure, Natron und flüchtigem Alkali, in dem Perlsalze nur mit Natron verbunden sei. Diese vermeintlich eigenthümliche Substanz benannte Bergman als Perlsäure; Klaproth und Scheele zeigten 1785, daß sie saures phosphorsaures Natron sei. — Das gewöhnliche phosphorsaure Natron wurde durch Vereinigung seiner Bestandtheile häufiger dargestellt, nachdem es der Engländer Pearson 1787 in den Arzneischatz eingeführt hatte.

Die Darstellung von Phosphormetallen versuchte zuerst Marggraf (1740), indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; doch erhielt er so nur die Verbindungen desselben mit Kupfer und Zink. Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorsäure und Kohle stellte B. Pelletier (seit 1788) eine größere Zahl von Phosphormetallen dar. — Das Phosphorcalcium, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhielt zuerst Smithson Tennant 1791 bei seinen Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure, Phosphormetalle.

wo er Phosphordämpfe auf glühenden kohlensauren Kalk einwirken ließ; seine Bereitung und Eigenschaften beschrieb zuerst öffentlich Pearson 1792.

Selen. Die Entdeckung des Selens ist hier nur kurz zu besprechen, da dieselbe fast in die neueste Zeit fällt. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme, welcher sich bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte; zu der Darstellung dieser Säure war Schwefel aus Fahluner Schwefelkies angewandt worden. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (σελήνη, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs, wofür jenes zuerst gehalten worden war, anzuzeigen. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius das genaueste Studium seiner Verbindungen. Als die wichtigste Erweiterung dieser Untersuchungen ist hier nur der Entdeckung der in ihrer Zusammensetzung mit der Schwefelsäure correspondirenden Selensäure durch Mitscherlich (1827) zu erwähnen; bis dahin war die der schwefligen Säure entsprechende Oxydationsstufe des Selens als Selensäure bezeichnet worden.

Boron und Verbindungen deſſelben.

Es iſt kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Alten bereits mit dem Borax bekannt waren; was ſie als Chrysocolla benannten, war ſicher kein Borax, wie Einige ſeit Agricola darauf hin annahmen, daß jene Subſtanz zum Löthen angewandt wurde, ſondern die Chrysocolla der Alten war ein Kupfererz oder mit Kupfer gefärbtes phosphorſaures Salz aus dem Urin. — Das Wort Borax findet ſich zuerſt in den lateiniſchen Ueberſetzungen der Geber'ſchen Schriften; es ſoll von dem arabiſchen Worte borak, weiß, abſtammen, bei anderen Arabern aber wird es Baurach geſchrieben. Ob dieſer Baurach oder Borax der Araber auch die jetzt ſo benannte Subſtanz bezeichnete, iſt ſchwer zu entſcheiden; Geber ſetzt ſeinen Borax oft zu ſchmelzenden Subſtanzen und betrachtet ihn als ebenſo wirkend, wie Glas; ich kenne keine Stelle in ſeinen Schriften, welche deutlich über die Natur der gemeinten Subſtanz entſcheiden ließe. Hinſichtlich der Zubereitung derſelben ſagt er in ſeinem Buch de investigatione magisterii nur: Vitrum et borax, si debito modo fuerint facta, non indigent praeparatione. Bei anderen arabiſchen Schriftſtellern, Avicenna z. B., bedeutet Baurach fixes Alkali, und lange wurde auch der Borax nur für ein unreines mineraliſches Laugenſalz gehalten. Borax.

So unklar iſt die Geſchichte des Borax in früheren Zeiten; auch bei den abendländiſchen Chemikern wird lange nichts Beſtimmtes über ihn gemeldet. Ich kann mich nicht entſinnen, etwas Deutliches über ihn bei den Alchemiſten des 13. und 14. Jahrhunderts geleſen zu haben; bei Raymund Lull und bei Roger Baco findet ſich manchmal der Name, aber ohne weitere Angabe der Eigenſchaften (ſo werden bei dem Erſteren in dem theoretiſchen Theil ſeines Teſtaments atramenta, vitriola, marcasitae, alu-

Borax. mina, sales et baurax zuſammengeſtellt, und der Letztere giebt in ſeinem speculum alchymiae über omnia genera magnesiarum, marchasitarum, tutiarum, atramentorum seu vitriolorum, aluminum, baurach, salium et aliorum multorum ein allgemeines Urtheil ab). Aus dem 15. Jahrhundert ſchreibt Baſilius Valentinus in ſeinem Triumphwagen des Antimonii mehrmals vor, bei der Bereitung gewiſſer Präparate »Venediſchen Borras« anzuwenden, ohne jedoch auf eine genauere Beſprechung dieſer Subſtanz einzugehen. Höfer hat aus einem Manuſcript aus demſelben Jahrhundert, welches eine Schrift von Paul von Canotanto enthält (Theoria ultra estimationem peroptima ad cognitionem totius alkimiae veritatis) eine Stelle mitgetheilt, wo der Borax als Mittel zum Löthen angeführt wird: Borax, cujus usus est necessarius ad incinerationem corporum et ad bonam et intimam unionem metallorum. Sunt autem ejus species plures; quia quaedam est nigri coloris aurificibus valet. Im 16. Jahrhundert ſpricht Agricola vom Borax, aber auch noch ſehr undeutlich, und alle ſeine Angaben durch ſtete Beziehung auf die Chrysocolla der Alten (welche

Frühere Anſichten über ſeine Bereitung. er für identiſch mit dem Borax hält) verwirrend. — Libavius nennt in ſeiner Alchymia (1595) jedes Salz Borax, was zum Löthen dienen kann. Unter dem Abſchnitte Compositiones boracis ſagt er: Aurifabrorum ingenia ad ferruminandum aurum, argentumve, varias invenerunt chrysocollas, quas boraces appellant. — Huc tales compositiones referri possunt: Alumen et sal petrae solvuntur aqua, solutiones commiscentur et coagulantur. Coagulo adduntur liquores oleosi. Vel: Amylum, mastix, euphorbium coquuntur una ad spissitudinem ex vino. Digeruntur in fimo ad massam. Aehnliche Zuſammenſetzungen giebt er noch mehrere an. Von dem eigentlichen Borax ſagt er ſpäter, nachdem er der Bildung von Kryſtallen aus Schwefelſäure und Ammoniak (vergl. Seite 250) erwähnt hat: affinis his crystallis est borax; beſpricht aber auch nicht die Natur deſſelben, ſondern giebt nur nochmals Vorſchriften, ihn künſtlich darzuſtellen. Er wird nach ihm ex nitro nativo scissili duro, vel etiam ex cinereo gleboso bereitet. Fit ex alumine rupeo et sale ammonio in sero lactis solutis, depuratis summopere, et conglaciatis, giebt er genauer an. Aliter fit ex nitro Alexandrino, vel nitro vulgari soluto aqua minerali vitriolata, ita ut coletur, coquatur ad medias, et coaguletur in glaciem crystallinam. — — Borax Venetianus: Lactis vaccini destillati libras duas, mellis despumati trien-

tem, croci sesquidrachmam, salis petrae pellucidi dulcis libras quatuor. Solve super prunis. Adde lixivii facti ex cinere bono et calce testarum ovorum libras tres. Loca in olla vitrata in cella per mensem. Congelascent in lapillos. Horum libram solve in quatuor libris fontanae destillatae super igni; despuma, filtra, congela. Alii ex sale petrae et urina puerorum conficiunt, sicut et ex nitro nativo et urina, commistis, coactis et coagulatis. Alii saccharo soluto addunt salem nitri, sodam, tartarum, seu crystallos ex faecibus vini, colant per filtrum diligenter. Congelascere loco frigido in tessellas sinunt. Frühere Ansichten über seine Bereitung.

Ich habe diese Vorschriften hier weitläufiger mitgetheilt, weil sie am besten einen Begriff über die Unwissenheit geben, in welcher man am Ende des 16. Jahrhunderts über die Herkunft und die Natur des Borax war. Diese Unwissenheit erstreckte sich in gleichem Maße auch noch über das 17. Jahrhundert; allgemein galt der Borax als ein Kunstproduct der Venetianer, welche vorzüglich ihn in Europa zu Markte brachten; sie allein auch gaben sich mit dem Raffiniren des Borax ab und kannten ihn im rohen Zustande. — Als ein Kunstproduct betrachtete den Borax der sonst so gelehrte spanische Metallurg Alonso Barba, und hielt ihn in seiner Schrift El arte de los metales etc. (1640) für eine Art Salpeter, welche aus Harn bereitet oder aus Salmiak und Alaun zusammengesetzt sei. Die alte Meinung, daß die Venetianer allen Borax selbst machen, bestritt zwar Stahl (im Specimen Becherianum, 1702) und erklärte richtig, daß sie ihn nur reinigen, und Cl. J. Geoffroy beschrieb 1732 den rohen Borax recht genau; aber daß dieser mindestens ein Kunstproduct sei, wurde noch immer fast allgemein geglaubt. Stahl selbst behauptete, bei der Bearbeitung des Antimons mit Alkalien einen wahren Borax erhalten zu haben. Noch 1753 veröffentlichte ein Däne, Dr. Cnoll, der Borax werde in Indien aus Alaun, dem Milchsaft von Euphorbium und Sesamöl bereitet, und 1773 beschrieb Baumé eine angebliche Beobachtung, wonach eine Mischung von weißem Thon, Fett, Wasser und Pferdemist, nachdem sie 18 Monate lang an einem feuchten Orte gestanden, wahren Borax gegeben habe (dieselbe Mischung, ohne Pferdemist, gab Boraxsäure).

Eine genauere Erkenntniß des Borax ging aus seiner Zerlegung hervor. Schon im 17. Jahrhundert erklärten ihn Einige für ein Salz, aber nur darauf hin, daß er weder mit Säuren noch mit Alkalien aufbrause. Ansichten über seine Constitution.

Borax. Ansichten über seine Constitution.

Was seine Bestandtheile seien, wußte man nicht. Becher meinte in seiner Physica subterranea (1669), Borax werde gebildet, wenn die Universalsäure (vergl. Seite 13) mit einer schmelzbaren Erde zusammentreffe. Aus seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien schloß N. Lemery 1703, er müsse ein sel salé sein. Den mineralischen Salzen ordnete auch Stahl 1702 den Borax zu, ohne sich über die Constitution desselben klar zu werden; ebenso Boerhave 1732. L. Lemery erklärte ihn dann 1729 wieder für ein Laugensalz, weil seine Auflösung die Metallsolutionen präcipitire, wie die eines wahren Alkali's; von den anderen Laugensalzen unterscheide sich der Borax nur dadurch, daß er mit Säuren nicht aufbrause. Dieser Meinung war auch Cl. J. Geoffroy 1732 nicht abgeneigt, und erst 1747, nachdem Boraxsäure und Natron schon längere Zeit in dem Borax nachgewiesen waren, stellte man richtigere Ansichten über seine Constitution auf.

Boraxsäure.

Die Darstellung der Boraxsäure wurde zum ersten Male in bestimmter Weise durch Homberg beschrieben. Schon Becher spricht zwar in dem II. Supplement (1674) zu seiner Physica subterranea von einem flüchtigen Salze, welches sich aus Vitriol oder Vitriolöl und zerflossenem Kali oder Borax darstellen lasse, aber so kurz und unbestimmt, daß man die Entdeckung der Boraxsäure nicht wohl von ihm an datiren kann. — Homberg theilte in den Pariser Memoiren für 1702 einen Aufsatz mit, wo er über das Salz als chemisches Princip im Allgemeinen, sehr unklar, handelt; hier beschreibt er nun auch einen Versuch, welcher als Beispiel einer Verflüchtigung fixer Laugensalze dienen soll, und schreibt vor, Vitriollösung mit Borax stark zu erhitzen; es sublimire zuletzt ein Körper, welchen er sel volatil narcotique du vitriol nannte, indem er die mit den Wasserdämpfen sublimirende Boraxsäure als aus dem Vitriol entstehend betrachtete. Von der beruhigenden arzneilichen Wirkung, welche man an dem neuen Körper wahrnehmen wollte, wurde er dann auch als sal sedativum, Sedativsalz, bezeichnet. Stahl in seiner Abhandlung von den Salzen (1723) und L. Lemery in den Pariser Memoiren (1728) zeigten, daß dieser Körper aus dem Borax auch mittelst anderer Säuren, als der des Vitriols, bereitet werden könne; Lemery betrachtete ihn aber auch noch nicht als Bestandtheil des Borax, sondern meinte, in dem Sedativsalze sei die angewandte Säure mit dem Borax verbunden. — Die Boraxsäure war bisher immer durch Sublimation bereitet worden; in größerer Menge sie durch Krystalli-

sation darzustellen, lehrte Cl. J. Geoffroy 1732. Durch Behandlung mit Schwefelsäure stellte er außerdem aus dem Borax Glaubersalz dar (daß dieses so bereitet werden könne, hatte bereits 1722 Henkel in seiner Flora saturnizans nach den Erfahrungen Meuder's, eines Dresdener Chemikers, angegeben). Geoffroy's Ansichten über die Constitution des Borax sind sehr unklar; bald scheint er noch den Borax als eine Art Alkali, und das Sedativsalz als aus Borax und der angewandten Mineralsäure zusammengesetzt, das erhaltene Glaubersalz aber als im Borax präexistirend zu betrachten, bald meint er, die Mineralsäure trenne aus dem Borax zwei Arten von Salzen, ein sublimirbares und ein fixes, und aus der Glaubersalzbildung folge, daß der Borax dieselbe Erde (Basis), wie das Kochsalz, enthalten müsse. Er entdeckte auch, daß das Sedativsalz dem brennenden Weingeist eine grüne Farbe mittheilt. — Zu der unrichtigen Ansicht über das Sedativsalz, wie sie von L. Lemery ausgesprochen worden war, neigte auch Pott hin, welcher 1741 über den Borax schrieb. Borarsäure.

Richtigere Resultate über die Constitution des Borax erhielt endlich Baron *), welcher zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand 1747 und 1748 der Pariser Akademie vorlegte. Daraus, daß man das Sedativsalz immer gleich erhalte, welche Säure auch zu seiner Bereitung genommen sei, schloß er, daß in die Zusammensetzung desselben nichts von der angewandten Säure eingehe, sondern daß das Sedativsalz im Borax fertig gebildet, und zwar an Natron gebunden, sei. Er lehrte den Borax durch Verbindung seiner Bestandtheile darstellen; er zeigte außerdem, daß das Sedativsalz an sich nicht flüchtig sei, sondern nur durch die Beihülfe von Wasserdämpfen sublimire. Das Sedativsalz selbst betrachtete er als eine zur Zeit noch unbekannte Substanz; doch entdeckte er, daß es in der Hitze den Salpeter und das Kochsalz unter Austreibung ihrer Säuren zerlege. — Man glaubte damals, diese Eigenschaft deute auf einen Gehalt des Sedativsalzes an Vitriolsäure hin, und in dieser Beziehung stellte Bourdelin 1753 Versuche an, ohne jedoch zu einem Resultate über die Zusammensetzung des Sedativsalzes zu kommen.

---

*) Theodor Baron war 1715 zu Paris geboren; er widmete sich dem Studium der Medicin und Chemie, und erlangte 1742 den Doctorgrad in der erstern Wissenschaft. 1752 trat er der Akademie der Wissenschaften zu; seine Untersuchungen sind nicht zahlreich. Er starb 1768; an seine Stelle rückte Lavoisier in die Akademie ein.

Borarsäure. Gegen Baron's Ansicht trat Cadet 1761 der ältern unrichtigen Meinung bei, das Sedativsalz sei in dem Borax nicht fertig gebildet enthalten Er behauptete außerdem, der Borax enthalte als wesentliche Bestandtheile auch Kupfer, Arsenik und eine verglasbare Erde. Ihn bestritt Baumé; aber wenn auch die Mehrzahl der Chemiker jetzt die Zusammensetzung des Borax aus Sedativsalz und Natron anerkannte, so blieben doch immer noch viele Zweifel über die Natur des erstern. Daß dieses stets sauer sei, hatte Cadet gezeigt; er nahm aber an, in ihm sei Salzsäure enthalten. Andere glaubten noch an einen Gehalt von Vitriolsäure in ihm, Sage meinte, es enthalte Phosphorsäure, und so wurden noch viele unbewiesene und verschiedene Hypothesen aufgestellt.

Bei der Reform der Chemie durch das antiphlogistische System wurde dieser Unsicherheit insofern gesteuert, als man das Sedativsalz jetzt, unter dem Namen der Boraxsäure, als Säure anerkannte, in welcher der Analogie nach Sauerstoff enthalten sei, mit einem noch unbekannten Körper verbunden. Crell glaubte 1799 darin Kohlenstoff nachweisen zu können,
Boron. ohne daß man jedoch an dieses Resultat glaubte. Gay-Lussac und Thénard zerlegten zuerst (1808) die Boraxsäure und stellten ihr Radical, das Boron, dar; fast zu gleicher Zeit machte H. Davy dieselbe Entdeckung. Der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure, welcher bis dahin sehr verschieden bestimmt worden war, wurde 1824 durch Berzelius festgestellt.

Die Boraxsäure entdeckte in dem Lagone di Monte rotondo in Toscana (1777) H. F Höfer, Director der Hofapotheke in Florenz. — Im Mineralreiche fand die Boraxsäure zuerst Westrumb (1788) bei der Untersuchung des von Lasius kurz vorher (1787) aufgefundenen sogenannten cubischen Quarzes (Boracits).

Chlor; Fluor; Jod; Brom.

Das Kochsalz ist seit den ältesten Zeiten bekannt, doch findet sich eine genauere Beschreibung erst bei den Griechen und den Römern zur Zeit des Anfangs unserer Zeitrechnung. Wie Dioskorides der Spaltbarkeit des Steinsalzes erwähnt, habe ich bereits bei der Untersuchung mitgetheilt, ob das sal ammoniacum der Alten unser Salmiak war (Seite 237). Das aus dem Meerwasser durch freiwillige Verdunstung sich absetzende Salz wird von Dioskorides als ἅλὸς ἄχνη, Salzschaum, unterschieden. Beachtet war schon zu jener Zeit, daß das Zerknistern im Feuer, welches das gewöhnliche Kochsalz zeigt, nicht bei jedem Salze stattfindet, daß einiges Salz, welches im Feuer nicht verknistert, bei seiner Auflösung in Wasser kleine Explosionen zeigt; obgleich aus dem, was Plinius darüber angiebt, nicht hervorgeht, ob die Alten diese Kennzeichen bereits zur Unterscheidung des durch Sieden erhaltenen und des natürlich in Massen vorkommenden Kochsalzes anwandten (in igne nec crepitat nec exsilit Tragasaeus [sal, aus Tragasa in Albanien], neque Acanthius [von Akanthus in Macedonien] ab oppido appellatus; nec ullius spuma, aut ramentum, aut tenuis. Agrigentinus [aus Sicilien], ignium patiens, ex aqua exsilit, drückt sich Plinius aus). — Ueber die Gewinnung des Kochsalzes bei den Alten ist hier nicht weitläufiger zu handeln, da dieses mehr der Geschichte der Technologie zukommt. Chlor. Kochsalz.

Das Kochsalz zum chemischen Gebrauche zu reinigen, versuchte zuerst Geber im 8. Jahrhundert. Sein liber investigationis magisterii enthält die Vorschrift: Sal commune comburatur; combustum in aqua communi vel aqua clara fontis calida solvatur, solutum per filtrum distillatur, distillatum per ignem lentum in parapside vitreata, vel vase terreo plumbato, et non in metallo, congeletur; congelatum calcinetur per diem et noctem in igne mediocri, et serva ipsum sic sufficienter mundatum.

Kochsalz. Daß das Kochsalz bei strenger Kälte mit Wasser verbunden kryſtalliſiren kann, entdeckte Lowitz *) 1793.

Was die Erkenntniß der Conſtitution des Kochſalzes anbetrifft, ſo verweiſe ich hier auf die Geſchichte der Salze im Allgemeinen, welche ſich vorzüglich an die Meinungen über das Chlornatrium, das Prototyp der Salze, anſchließt, und die ich zu Anfange dieſes Theils gegeben habe (vrgl. namentlich S. 74 ff.); über die Bedeutung des Namens Salz wurde ebenſo ſchon Seite 2 gehandelt. Die Erkenntniß der Baſis in dem Chlornatrium werde ich im folgenden Theile bei dem Natron ausführlicher beſprechen; hier iſt zunächſt zu unterſuchen, wie man die Säure aus jenem Salze darſtellen lernte.

Salzſäure. In dem II. Theile, Seite 39, wurde bereits mitgetheilt, daß ſchon die Alten die Cämentation des ſilberhaltigen Goldes durch Erhitzen deſſelben mit Kochſalz und Vitriol oder Alaun kannten, welche Miſchung durch die Entwicklung von Salzſäure wirkt. — Die arabiſchen Alchemiſten kannten bereits die Salzſäure in ihrer Miſchung mit Salpeterſäure, das Königswaſſer, wie weiter unten ausführlicher zu belegen iſt, aber der reineren wäſſrigen Salzſäure wird zuerſt bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt. Was er Salzgeiſt nennt, bedeutet zwar nicht immer dieſe Säure, ſondern manchmal wird darunter das hypothetiſche Element Salz im reineren Zuſtande begriffen, aber was bei ihm spiritus salis heißt, iſt unzweifelhaft Salzſäure. Er verſpricht mehrmals, die Bereitung dieſes Körpers zu lehren, ohne daß ich jedoch eine ausführlichere Anweiſung bei ihm finden könnte; am deutlichſten iſt eine Stelle in dem Triumphwagen des Antimonii, wo er ſagt: »Nimm guten Vitriol und Sal commune, in gleicher Viele oder Quantität, und diſtillir per latus ein Waſſer davon«, aber dieſes Waſſer heißt hier bei ihm nicht spiritus salis, ſondern aqua caustica. — Bei Libavius am Ende des 16. Jahrhunderts wird unter verſchiedenen Anweiſungen zur Bereitung des spiritus salis (unter welchem er auch noch andere Subſtanzen, als die Salzſäure, begriffen zu haben ſcheint) auch ſchon der Austreibung mittelſt Thon gedacht; in ſeiner Alchymia (1595) ſagt er: In sale soluto exstingue candentes lateres, quos, ubi sat sunt poti, destilla; destillatum quidam nominant oleum salis viridis. Nonnulli ta-

Bereitung.

*) Tobias Lowitz, ruſſiſcher Hofrath, Oberapotheker und Profeſſor der Chemie zu Petersburg, ſtarb 1804.

men igni eliquant salem, et in eo restinguunt lateres; salem qui foris accrevit, abstrahunt, lateres destillant. Salzsäure. Bereitung.

Basilius Valentinus und Libavius hatten beide die auflösende Kraft der so erhaltenen Flüssigkeit gut gekannt, der Letztere hatte sie deßhalb auch unter die spiritus, welche er allgemein als aquas solventes definirte, gerechnet. Die Salzsäure scheint indeß doch weniger dargestellt worden zu sein, als die anderen damals bekannten Mineralsäuren; wenigstens behauptet Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), sie sei am theuersten unter allen Säuren, und am schwersten zu bereiten. Als bekannter Methoden erwähnt er der auch nach ihm noch oft gebrauchten: »Etliche haben das Salz mit Töpfererden zu globulis gemacht, getrucknet und per retortam zu einem spiritu getrieben; Etliche haben das Salz mit bolo, Etliche mit Ziegelmehl oder gebranntem Alaun vermischet, und also distilliret«. Er lehrte die Salzsäure aus Kochsalz mit Vitriol oder Alaun bereiten, versicherte aber auch, er könne den Salzgeist ohne diese Zusätze machen, ohne daß er indeß sich deutlich über diese neue Methode ausspricht. Sie hat in der Destillation des Salzes mit Vitriolöl bestanden, da die auf diese Art gewonnene rauchende Säure bald nach ihm und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts als Spiritus salis Glauberianus bezeichnet wurde, und namentlich Boerhave (1732) ganz bestimmt von dieser Darstellungsweise sagt: Hoc experimentum utilissimum Glauberianae quoque industriae imprimis debetur unice. — Am stärksten aber erhielt Glauber die Salzsäure, indem er wässeriges Chlorzink mit Sand mischte und stark erhitzte.

Hinsichtlich der Eigenschaften dieser Säure hebt Glauber, neben vielen Uebertreibungen *), hervor, daß sie alle Metalle, mit Ausnahme des Silbers, lösen könne (das Gold, wie er später bemerkt, nur verkalkt); daß auch Blei darin unlöslich sei, wußte Boerhave. Auf die Reaction zwischen salzsäure- und silberhaltigen Lösungen machte Boyle aufmerksam. Eigenschaften.

Die Namen Salzsäure oder Salzgeist übertrugen sich in alle Spra- Benennung.

*) Das Interesse für eine Substanz, welche er zuerst in größerer Menge bereiten konnte, veranlaßte Glauber zu Behauptungen, die ihrer Uebertreibung wegen hier angeführt werden mögen. »In der Küche ist sein« (des Salzgeistes) »Gebrauch nicht zu verachten, denn viele Speisen damit können zugericht und bereitet werden, viel besser und wohlgeschmackter, als mit Essig und anderen Säurigkeiten. Und dienet insonderheit dieser Spiritus in solchen Ländern, da kein guter Weinessig zu bekommen ist. Auch kann man solchen anstatt eines agrestis oder unzeitigen Traubensaftes gebrauchen, wie auch

Salzsäure. chen; aus der Bezeichnung Meersalzsäure machten die Franzosen zuletzt die acide marin. In der antiphlogistischen Nomenclatur wurde 1787 der Name acide muriatique eingeführt, von dem lateinischen muria, Salz oder Salzlake (nach Plinius eine unreinere Art von Kochsalz, wie sie in Spanien bereitet wurde). Der Ursprung der anderen für die Salzsäure gebräuchlichen Namen wird sich aus der unten folgenden Geschichte der Ansichten über ihre Constitution ergeben.

Salzsaures Gas. Glauber hebt bereits hervor, daß bei der Bereitung der Salzsäure stets Wasser zugegen sein müsse, damit man sie flüssig erhalte; Boyle wußte, daß die Salze, welche diese Säure mit Alkalien bildet, mit starker Schwefelsäure heftig schäumen und rauchen. Hales bemerkt in seinen Vegetable Staticks 1727, daß bei der Erhitzung von Salmiak mit Vitriolöl in seinem (mit Wasser gesperrten) pneumatischen Apparat im Anfang Luft (atmosphärische aus dem Apparat) entwickelt, späterhin aber um so mehr von der im Apparat enthaltenen Luft durch das Wasser verschluckt worden sei. Cavendish erhielt bei seinen Versuchen über Wasserstoff (1766), als er Kupfer in starker Salzsäure unter Anwendung von Hitze lösen wollte, eine Luftart, welche in Berührung mit Wasser sogleich verschwand, die er aber nicht genauer untersuchte. Endlich sammelte das salzsaure Gas zuerst in dem Quecksilberapparat Priestley, und beschrieb die Eigenschaften desselben in seinen Observations on different kinds of air (1772); er nannte es marin acid air.

Königswasser. Aelter als die Kenntniß der Salzsäure ist die der Salpetersalzsäure, deren Geschichte hier eingeschaltet werden mag. Schon Geber lehrt in

---

an Platz eines Limonienſafts; koſtet auch viel weniger, wenn er auf meine Weiſe durch's offne Feuer getrieben wird, als ein gemeiner Eſſig- oder Limonienſaft, und verdirbet nicht, gleich als ſolche ausgepreßte Säfte, ſondern hält ſich unveränderlich und wird je länger je beſſer. Mit Zucker vermiſcht, giebt er eine annehmliche Salze auf alles Gebratene. Man kann auch allerlei Früchte damit einmachen, und viele Jahre darinnen gut bewahren. Wenn man Roſinen oder getrocknete Weintrauben darein legt, ſo ſchwellen ſie wiederum auf, und werden ſo groß, als ſie vor der Vertrocknung waren (doch muß man ein wenig gemein Waſſer beigießen, ſonſt werden die Trauben zu ſauer); ſind anmüthig in Krankheiten, den Magen damit zu erfriſchen, auch Fleiſch und Fiſchſpeiſen damit abzuſtoffen. Inſonderheit denen dienſtlich, welche gern ſaure Speiſe eſſen, denn alles, ſo damit zugericht wird, als junge Hühner, Tauben, Kalbfleiſch und dergleichen, viel lieblicher ſchmeckt, als mit Eſſig gethan.« —— »Durch Hülf des Spiritus Salis kann mit Honig oder Zucker ein guter Getrank gemacht werden, dem Weine nicht ungleich« u.ſ.w.

seiner Schrift de inventione veritatis die Bereitung der letztern; nachdem er die oben (Seite 225) mitgetheilte Vorschrift für die Bereitung der Salpetersäure gegeben hat, fährt er hier fort: fit autem aqua dissolutiva multo acutior, si cum ea dissolveris quartam salis ammoniaci, quia solvit solem, sulphur et argentum. Wie Geber zu der letztern falschen Angabe kommt, daß das Silber im Königswasser löslich sei, darüber giebt sein Buch keine Auskunft. Auf dieselbe Weise bereitete Raymund Lull das Königswasser, welches bei ihm aqua salis armoniaci et salis nitri heißt; ebenso Albertus Magnus, bei welchem die Salpetersäure und das Königswasser als aqua prima und aqua secunda unterschieden werden. Odomar, dessen Practica artis in der Mitte des 14. Jahrhunderts geschrieben wurde, lehrt darin Königswasser durch Destillation von Vitriol mit Salpeter und Kochsalz bereiten; diese Säure heißt bei ihm aqua calcinationis omnium metallorum. Die Bezeichnung Königswasser findet sich in dem 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus; in dem 4. Buch seines letzten Testaments sagt er z. B.: »Nimm ein gut aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, ein Pfund; verstehe, daß du nehmest ein Pfund gut stark Scheidwasser, und solvirest darin 8 Loth Salmiak, so bekommst du ein stark aquam Regis«. Basilius bereitete auch das Scheidewasser durch Mischung von Salpeter- und Salzsäure; in der eben erwähnten Schrift sagt er: »Du sollst aber wissen, daß der Geist des gemeinen salis eben dasselbige thut, was der Salarmoniac vermag; da dieses Salzgeistes drei Theile genommen werden, und darzu gemischt spiritus salis nitri ein Theil, so hast du ein Wasser, das stärkere Kraft hat, als das gemeldete Salarmoniacwasser«. Glauber bereitete das Königswasser durch Destillation von Salpetersäure mit Kochsalz, oder auch, indem er zu Salzsäure Salpeter setzte. — Dies sind die ersten Angaben über die verschiedenen Methoden, Königswasser darzustellen; der Name selbst wurde gegeben mit Rücksicht darauf, daß diese Säure allein den König der Metalle, das Gold, lösen könne. — Bis zu der Entdeckung des Chlors und zu der Revision der Chemie durch die antiphlogistische Theorie galt das Königswasser als eine in gewisser Hinsicht eigenthümliche Säure, für welche z. B. Bergman eine eigene Verwandtschaftstabelle aufstellte.

Königswasser.

Daß das Königswasser ein eigenthümliches Gas exhalirt, war schon früh beobachtet worden. Van Helmont schon nahm dieses wahr, und

Chlor.

Chlor. sagt in der Abhandlung de flatibus, welche sein Ortus medicinae enthält: Sal armeniacus et aqua chrysulca, quae singula per se distillari possunt et pati calorem, sin jungantur et intepescant, non possunt non, quin statim in gas sylvestre sive incoërcibilem flatum transmutentur. Dieser flatus incoërcibilis enthielt Chlor, welches überhaupt schon von Früheren einigemal wahrgenommen zu sein scheint, ohne daß aber die Versuche darüber fortgesetzt wurden. Man hat die Ansicht ausgesprochen, Glauber habe bereits das Chlor erhalten, weil er in seinen Furnis novis philosophicis (1648) erzählt, bei dem Erhitzen von Chlorzink (aus Salzsäure und Galmei) mit Sand gehe der Salzgeist »als ein lauter Fewer« über, und löse alle Metalle, außer Silber, auf; aber was er hier angiebt, berechtigt nicht zu dem Schlusse, daß er mit dem Galmei den Braunstein verwechselt und bei jener Operation wirkliches Chlor erhalten habe. Daß indeß bei anderen Processen ihm dieses gelungen sei, wird aus dem wahrscheinlich, was unten bei der Geschichte des chlorsauren Kali's erwähnt werden wird. Boyle versichert in der Abhandlung de infido experimentorum successu, welche seine Tentamina quaedam physiologica (1661) enthalten, man könne die Salzsäure so zubereiten, daß sie für sich das Gold angreife: fateri cogor, compertum mihi tandem e marino sale spiritum sine fraude parari posse, qui crudi auri compagem perrumpat.

Zuerst lenkte Scheele die Aufmerksamkeit der Chemiker dauernd auf das Chlor; er beschrieb es in seiner großen und an Entdeckungen so reichen Abhandlung über den Braunstein (1774). Bei der Digestion desselben mit Salzsäure bemerkte er einen Geruch nach Königswasser; um die Ursache davon aufzufinden, fing er das sich hierbei entwickelnde Gas auf, und prüfte dasselbe durch Reagentien. Er fand, daß dieses Gas, auf dessen gelbe Farbe er aufmerksam machte, die Pflanzenfarben so zerstört, daß sie weder durch Säuren noch durch Alkalien wieder hergestellt werden können; daß Zinnober darin zu Aetzsublimat wird; daß alle Metalle, selbst Gold, davon angegriffen werden, daß Thiere darin ersticken und die Flamme erlischt u. s. w.

Scheele unterschied das neue Gas, aus Gründen, welche weiter unten darzulegen sind, als dephlogistisirte Salzsäure. — Daß dieser Körper als permanentes Gas zu betrachten sei, wurde bestritten, nachdem B. Pelletier 1785 und W. J. G. Karsten zu Halle 1786 wahrgenommen hatten, daß sich bei der Kälte aus ihm gelbe Krystalle absetzen. Bis zum Jahre 1810 hielt man diese Krystalle für festes Chlor; H. Davy zeigte damals, daß sie sich aus

reinem trocknen Chlor nicht bilden, und daß sie Wasser enthalten. Faraday bestimmte 1823 ihre quantitative Zusammensetzung, und untersuchte, durch Davy angeregt, ihre Zersetzung durch die Wärme in verschlossenen Gefäßen, wobei er das Chlor condensirt erhielt. Chlor.

Die erste Beobachtung, daß ein Körper (Phosphor) sich im Chlorgas, ohne Zutritt der äußern Luft, entzünde, publicirte ein Ungenannter in Crell's Beiträgen zu den chemischen Annalen 1786. Die Feuererscheinung, welche Wismuth, Antimon und andere Metalle und Schwefelmetalle darin zeigen, entdeckte Westrumb 1789; er nannte das Chlor deßhalb zündendes Salzgas.

Die bleichende Eigenschaft des Chlors, welche Scheele entdeckt hatte, benutzte zuerst Berthollet für die technische Anwendung. Bei seinen Untersuchungen über jenen Körper (1785) versuchte er, mit ihm im Großen zu bleichen; er wandte im Anfang Chlorwasser zu diesem Zweck an, später, 1789, leitete man zu Javelles, wo eine der ersten Bleichereien dieser Art ausgeführt wurde, Chlor in Potaschenlauge, um die Bleichflüssigkeit darzustellen. Durch Watt, welcher gerade in Paris anwesend war, als Berthollet die ersten Versuche über diesen Gegenstand anstellte, wurde die neue Art zu bleichen in England bekannt, und hier zuerst durch Macgregor in Glasgow im Großen angewandt. In England wandte man bald statt der Potaschenlösung Erden an, um das Chlor absorbiren zu lassen; C. Tennant zu Darnley bei Glasgow erhielt im Januar 1798 ein Patent für die Anwendung der Kalk-, Baryt- und Strontianerde zur Darstellung von Bleichflüssigkeit. Anwendung zum Bleichen.

Ehe wir die verschiedenen Ansichten über die Constitution der Salzsäure und des Chlors betrachten, mögen noch einige Angaben über die Chlormetalle hier Platz finden. Die erste Verbindung des Chlors mit einem schweren Metall (wenn wir von der Bildung des Chlorsilbers in dem Theil II., Seite 39, erwähnten Cämentationsproceß der Alten und ähnlichen mehr zufälligen Bildungsweisen absehen), war die mit Queckſilber durch Geber; er stellte den Sublimat dar durch Erhitzen des Metalls mit Kochsalz und Vitriol. Ebenso bereitete Basilius Valentinus denselben; das Chlorantimon stellte er zuerst dar durch Destillation von Spießglanz mit Salz und Thon, oder mit Salzsäure (daß diese die Metalle überhaupt flüchtig macht, wußte er) oder mit Queckſilbersublimat. Die Einwirkung dieses Sublimats auf Zinn untersuchte später Libavius, und entdeckte das Zinnchlorid; seine Einwirkung Chlormetalle.

Chlormetalle. auf Kupfer Boyle, welcher so das Kupferchlorür erhielt. Nach der ältesten Methode, durch Destillation eines Metalls oder einer passenden Verbindung von ihm mit Vitriol und Salz, stellte Glauber das Chlorarsenik und Chlorzink dar. Durch Präcipitation aus Lösungen wurde das Chlorsilber schon im Anfange des 17. Jahrhunderts durch Croll, das Chlorblei durch Glauber dargestellt.

So wurden die älteren Methoden zur Bereitung der Chlormetalle in die Chemie eingeführt. Diese Verbindungen erhielten je nach ihrer Consistenz verschiedene Namen; schon im 17. Jahrhundert wurden die festeren als Hornmetalle, die weicheren als Metallbutter oder Metallöle unterschieden. — Ueber ihre Bestandtheile herrschten im 16. und 17. Jahrhundert sehr irrige Ansichten; zwar hatte schon Basilius Valentinus über die des Quecksilbersublimats ausgesagt: »Der ☿ führet die quintam essentiam spiritus salis in der Sublimation mit auf«, aber später nahm man an, die vermittelst Sublimat bereiteten Chlormetalle enthalten Quecksilber als wesentlichen Bestandtheil, was Glauber, zunächst an dem Chlorantimon, widerlegte. Von da an galten die Chlormetalle als Verbindungen von Salzsäure mit Metallen, später als Verbindungen derselben mit Metalloxyden; diese Ansichten über die Metallsalze wurden schon oben bei der Geschichte der letzteren, S. 77 ff., ausführlicher besprochen. Eine neue Wendung nahm die Discussion über ihre Constitution bei den Untersuchungen, welche in neuerer Zeit über das Verhältniß der Salzsäure zum Chlor, über die Natur der Chlorverbindungen überhaupt angestellt wurden. Die Entwicklung der theoretischen Ansichten über diese Verbindungen ist jetzt zu betrachten.

Ansichten über die Constitution der Chlorverbindungen.

Ueber die Salzsäure entwickelte zuerst Becher derartige Ansichten; er glaubte, ihre Eigenschaft, die Metalle flüchtig zu machen, u. a., lasse sich nur durch die Annahme erklären, daß in ihr das eine seiner hypothetischen Elemente, die Mercurialerde, enthalten sei. Stahl erkannte dies nicht an, ohne jedoch zu richtigeren Begriffen zu kommen; von seiner Annahme einer Primitivsäure ausgehend (vergl. Seite 15), hielt er die Salzsäure für eine Vitriolsäure, welche durch gewisse, nicht näher bestimmte, Beimischungen verlarvt sei, und versicherte sogar, daß er die Vitriol-, Salpeter- und Salzsäure unter einander umwandeln könne. So behauptete auch später noch Pott (1739), die Salzsäure könne durch Verbindung mit Eisen in Salpetersäure übergeführt werden, was Demachy widerlegte. Die Salzsäure

Aeltere Ansichten über die Salzsäure.

wurde demnach von den letzten Phlogistikern, bis zu 1774, als eine eigenthümliche, unzerlegbare Säure betrachtet.

Scheele's Ansichten über Chlor und Salzsäure.

In dem letztern Jahre publicirte Scheele seine Untersuchung des Braunsteins und die Entdeckung des Chlors, dessen Verhältniß zu der Salzsäure er in folgender Weise bestimmte. Er wußte, daß der Braunstein, damit er Salze bilden könne, eine Veränderung in dem Sinne erleidet, wie die Metallkalke, wenn sie in den reguliniſchen Zustand übergehen; diese Veränderung bezeichnete er in der Sprache der ältern Theorie als Phlogistisirung. Der Braunstein phlogistisirt sich zum Beispiel bei der Erhitzung mit Vitriolöl; Phlogiston tritt ihm hier aus der Hitze zu (welche nach Scheele aus Phlogiston und Sauerstoff bestehen sollte, vgl. S. 201 f.), und der Sauerstoff der Hitze wird dabei frei. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf den Braunstein erleidet dieser dieselbe Veränderung; das Phlogiston, welches ihm hier zutritt, kann nur aus aus der Salzsäure kommen, und diese, wenn sie ihr Phlogiston an den Braunstein abgegeben hat, erscheint als Chlor. Scheele glaubte so den Beweis geführt zu haben, daß die Salzsäure Phlogiston enthalte, und das Chlor benannte er als dephlogistisirte Salzsäure.

Lavoisier's Ansichten über die Salzsäure.

Bald nach dieser Zeit suchte Lavoisier nachzuweisen, daß alle Säuren Sauerstoff enthalten. Für die Salzsäure konnte er den Beweis nicht direct führen, allein der Analogie nach behauptete er, die Salzsäure bestehe aus Sauerstoff und einem unbekannten Körper, welchen er radical muriatique oder base muriatique nannte.

Berthollet's Ansicht über das Chlor.

Diese Ansicht wurde angenommen, und das Verhältniß des Chlors zur Salzsäure durch Berthollet 1785 und 1786 genauer festgestellt. Ermittelt war jetzt, daß der Braunstein Sauerstoff abgiebt, um in den Zustand überzugehen, in welchem er in Salzen enthalten ist. Berthollet fand zudem, daß Chlorwasser dem Lichte ausgesetzt Sauerstoffgas entwickelt, und daß Salzsäure dabei zurückbleibt; er zog hieraus den Schluß, das Chlor werde durch das Sonnenlicht in seine Bestandtheile, Sauerstoff und Salzsäure, zerlegt, und diese Bestandtheile seien nur durch eine sehr schwache Affinität zusammengehalten; das Chlor sei acide muriatique oxigéné, oxydirte Salzsäure, welche Benennung Kirwan zu oxymuriatic acid abkürzte.

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

Hierbei blieb immer noch unentschieden, welcher Art das Radical der Salzsäure sei, und in dieser Beziehung wurden mancherlei Ansichten ausgesprochen. So behauptete Girtanner 1795, es bestehe aus Wasserstoff und Sauerstoff (welche Ansicht noch einmal 1805 durch den Italiener Pacchiani

Ansichten über das Radical der Salzsäure um 1800.

vorgebracht wurde), der Franzose Curaudau 1798, es möge Kohlenstoff darin enthalten sein; sein Landsmann Armet wollte 1795 aus dem Rückstande einer calcinirten Mischung von Kochsalz, Steinkohlen und Kalk viel Zinkvitriol erhalten haben, und suchte zu beweisen, der Zink sei die Basis der Salzsäure; ein Engländer Lambe behauptete 1797, Salzsäure bilde sich durch die Einwirkung schwefelwasserstoffhaltigen Wassers auf Eisen, was Woodhouse bestätigte. Selbst Bertholet glaubte, das Radical der Salzsäure sei zusammengesetzt, und schloß 1800 (verleitet dadurch, daß er die Salzsäure, welche bei dem rohen Salpeter sich findet, für neu erzeugt hielt, und daß man durch den weißen Niederschlag, den geglühter Salpeter mit Silberlösung giebt, gleichfalls eine Bildung von Salzsäure für angezeigt hielt), die Bestandtheile jenes Radicals seien die des Wassers und der Salpetersäure. Alle diese Ansichten erhielten indeß nur kurze Beachtung, das Radical der Salzsäure blieb unbekannt; angenommen wurde stets, das Chlor enthalte mehr Sauerstoff als die Salzsäure, und in der deutschen Nomenclatur wurde deßhalb am Ende des vorigen Jahrhunderts das erstere als wahre Salzsäure von der letztern als der salzigen Säure unterschieden.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor.

Vergeblich schienen auch die Versuche zu sein, welche W. Henry in Manchester 1800 anstellte, um das trockne salzsaure Gas mittelst Elektricität zu zerlegen. Fortgesetzt durchschlagende elektrische Funken machten aus dem Gase stets eine gewisse Menge Wasserstoff frei, während das absperrende Queckſilber angegriffen wurde; Henry glaubte, das Letztere beruhe auf einer Oxydation, und er schloß, selbst in dem sorgfältigst getrockneten salzsauren Gas sei immer noch etwas Wasser chemisch gebunden enthalten.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

Es blieb jetzt unentschieden, ob das möglichst getrocknete salzsaure Gas eine wasserfreie Säure oder das Hydrat einer solchen sei; dafür, daß es Wasser enthalte, erklärte sich indeß auch Bertholet 1806. Diesen vermeintlichen Wassergehalt untersuchten Gay-Lussac und Thénard genauer, bei Gelegenheit, daß sie aus mehreren bisher noch unzersetzten Säuren mittelst der Alkalimetalle die Radicale darzustellen versuchten. In ihrer Abhandlung über die Flußsäure (im Anfange des Jahres 1809) sprachen sie sich dafür aus, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte; sie wollten die Menge desselben ermitteln, indem sie salzsaures Gas mit Bleioxyd verbanden, und das zum Vorschein kommende, ihrer Meinung nach aus jenem Gase ausgetriebene, Wasser bestimmten. Sie fanden, daß der Sauerstoffgehalt des in einer bestimmten Menge salzsauren Gases enthaltenen

Wassers sich hiernach gerade hinlänglich groß herausstellt, um so viel Metall zu Oxyd zu machen, als nöthig ist, um die in jener Menge salzsauren Gases enthaltene wasserfreie Säure zu neutralisiren.

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

Bei der Fortsetzung dieser Versuche ermittelten sie bald den vermeintlichen Wassergehalt des salzsauren Gases noch in anderer Weise, durch Bestimmung, wieviel Wasserstoff durch die Einwirkung von Metallen (von welchen man glaubte, daß sie das in dem Gase enthaltene Wasser zersetzen) entwickelt wird. Sie bestimmten ihn auch noch aus der Erfahrung, daß sich ein bestimmtes Volum Chlorgas mit einem gleichen Volum Wasserstoff zu Salzsäure vereinigt, ohne daß sich dabei Wasser absetzt (bei diesen Versuchen entdeckten sie, daß sich Chlor und Wasserstoff im Sonnenlichte unter Detonation zu salzsaurem Gase vereinigen). Die Ansicht, welche sie hiernach über das salzsaure Gas und das Chlor aufstellten, war folgende: die Salzsäure kann nicht in wasserfreiem Zustande bestehen, sondern nur als Hydrat, und dieses ist das salzsaure Gas; das Chlor (welches sie auch noch als oxydirte Salzsäure bezeichneten) ist eine Verbindung von Sauerstoff mit hypothetischer wasserfreier Salzsäure; in dem Chlor ist mit dieser Salzsäure so viel Sauerstoff vereinigt, als in dem Wasser enthalten ist, durch dessen Zutritt die hypothetisch trockne Salzsäure zu salzsaurem Gase wird. Es geht also das salzsaure Gas in Chlor über, indem es seinen Wasserstoff verliert, und Chlor wird durch Verbindung mit Wasserstoff, indem ein Theil seines Sauerstoffs dadurch zu Wasser wird, zu salzsaurem Gase oder Salzsäurehydrat.

Gay-Lussac und Thénard bemühten sich aber vergebens, in dem Chlor den Sauerstoffgehalt direct nachzuweisen; kein Reductionsmittel zersetzte es, wenn es nicht Wasserstoff enthielt; über glühende Kohlen leiteten sie es, ohne Zersetzung zu erhalten, sobald nur jene frei von Wasserstoff waren. Während Berthollet das Chlor für Salzsäure angesehen hatte, mit welcher Sauerstoff nur lose vereinigt sei, hielt man jetzt das Chlor für eine der innigsten, durch die stärkste Affinität zusammengehaltenen, Verbindungen von hypothetisch trockner Salzsäure und Sauerstoff. Nur indirect war für das Chlor ein Sauerstoffgehalt angezeigt, insofern es mit den Metallen sogenannte salzsaure Salze bildet, in welchen man Oxyde mit Gewißheit voraussetzte. Aber diese Salze selbst konnten sie nicht zersetzen, keinen Körper aus ihnen darstellen, der nachweisbar Sauerstoff enthält, wenn sie nicht bei dem Versuche zur Zersetzung Wasser hinzutreten ließen; Kochsalz (welches

Berichtigung der Ansichten über die Salzsäure und das Chlor durch Gay-Lussac u. Thénard.

als salzsaures Natron betrachtet wurde) zersetzte sich nicht bei dem Glühen mit Kieselerde, wenn keine Feuchtigkeit zugegen war.

Gay-Lussac und Thénard sprachen damals zuerst aus, daß sich alle diese Erscheinungen auch erklären lassen, wenn man das Chlor für einen chemisch einfachen Körper halte, allein die Hypothese, es sei oxydirte wasserfreie Salzsäure, gebe eine noch bessere Erklärung ab. Diese letztere Annahme ließ in der That der Lehre von den Säuren und Salzen die ganze Einfachheit, mit welcher Lavoisier diesen Gegenstand behandelt hatte; alle Salze blieben nach ihr Verbindungen von Säuren und Oxyden; die einzige Abänderung, welche die ältere Lehre durch die neuen Untersuchungen erhielt, war die, daß jetzt das salzsaure Gas als ein Säurehydrat, dem Schwefelsäure- oder Salpetersäurehydrat vergleichbar, anzusehen war.

Aufstellung der chloristischen Theorie durch H. Davy.

Schon zu Ende des Jahres 1808 hatte H. Davy der Royal society zu London ähnliche Untersuchungen über das salzsaure Gas vorgelegt. Er hatte bei der Einwirkung des Kaliums auf dieses Gas Wasserstoff erhalten, er hatte sich vergeblich bemüht, sogenannte trockne salzsaure Salze zu zerlegen, ohne daß Wasser mit zugegen war; auch er schloß damals, daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, ohne aber die Menge desselben so genau zu bestimmen, als es die französischen Chemiker gethan hatten.

Andere Ansichten entwickelte Davy in einer im Juli 1810 vor der Royal society gehaltenen Vorlesung. Er berichtete hier zuerst über die Versuche, Sauerstoff in dem Chlor direct nachzuweisen, welche alle ein negatives Resultat ergeben hatten; er hielt es somit für wahrscheinlicher, anzunehmen, das Chlor sei ein dem Sauerstoff ähnlicher Körper, welcher durch seine Verbindung mit Wasserstoff zu Salzsäure werde, und in dem salzsauren Gase sei kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Davy nannte die letztere Hypothese, welcher er den Vorzug gab, die Scheele'sche, und in der That stimmt sie mit Scheele's Ansicht (daß das Chlor dephlogistisirte Salzsäure sei) überein, wenn man Phlogiston durch Wasserstoff übersetzt. Daß Scheele beide Begriffe nicht für identisch hielt, wohl aber glaubte, in dem Wasserstoff sei viel Phlogiston enthalten, haben wir oben (Seite 264 und 275) gesehen. — In einer Vorlesung im November 1810 führte Davy seine Ideen noch weiter aus; er zeigte, daß die bisherige Hypothese über das Chlor und die Salzsäure die Existenz vieler Körper voraussetzt, welche nicht dargestellt sind, daß nach ihr viele Substanzen Bestandtheile enthalten, welche sich nicht nachweisen lassen, während die Ansicht, das Chlor sei ein einfacher

Körper, nur der Ausdruck der Thatsachen sei. Er betrachtete also von jetzt an die Salzsäure als eine wasserfreie Verbindung von Wasserstoff und Chlor, die sogenannten salzsauren Salze als Verbindungen von Chlor mit Metallen *). — Statt des bisherigen Namens: oxydirte Salzsäure, schlug er die Bezeichnung Chlorine oder chloric Gas (von χλωρός, grüngelb) vor, welche Gay-Lussac 1813 zu Chlore abkürzte.

Vertheidigung der antichloristischen Theorie.

Diese Betrachtungsweise (welche man später als die chloristische von der ältern als der antichloristischen unterschied) wurde von vielen Chemikern ohne Discussion oder doch nach sehr kurzem Widerstande angenommen, von anderen mit Ausdauer bekämpft. — Berthollet 1811 und ebenso Gay-Lussac und Thénard (zu derselben Zeit, in ihren Recherches physico-chimiques) erklärten sich noch für die ältere Hypothese, daß in den sogenannten salzsauren Salzen das Metall im oxydirten Zustande vorhanden sei, daß das salzsaure Gas Wasser enthalte und die hypothetisch wasserfreie Salzsäure und das Chlor Sauerstoff; aber schon in dem folgenden Jahre (nach der Entdeckung des Jods) schlossen sich die letzteren Chemiker Davy's Betrachtungsweise an. Die eifrigsten Opponenten gegen diese waren Dr. John Murray zu Edinburg (starb 1820) und Berzelius. Ersterer stützte sich auf irrige Versuche, um die Unrichtigkeit der Davy'schen Ansicht darzuthun; Letzterer bemühte sich zu zeigen, daß sie, obschon durch Experimente nicht widerlegbar, theoretisch unzulässig sei, insofern sie Verwirrung in die Chemie bringe.

Murray's Versuche, mit welchen er 1811 die neue Theorie bekämpfte, waren darauf gerichtet, in dem Chlor einen Gehalt an Sauerstoff und in dem salzsauren Gas einen Gehalt an Wasser direct nachzuweisen. Daraus, daß Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte ein Gas geben, welches sich mit Ammoniak zu einem Körper vereinigt, der mit Salpetersäure Kohlensäure entwickelt, schloß er, das Kohlenoxyd habe sich hier auf Kosten des Sauerstoffs des Chlors in Kohlensäure verwandelt. Daß das salzsaure Gas chemisch gebundenes Wasser enthalte, suchte er so zu beweisen, daß er dieses Wasser durch eine Basis abschied; er wählte dazu eine sauerstofffreie Basis, um dem Einwurfe zu entgehen, der Sauerstoff des angewandten Körpers bilde erst das Wasser mit dem Wasserstoff des salzsauren Gases. Murray versicherte, trocknes Ammoniakgas entbinde aus dem getrockneten

*) Wegen dieser Eigenschaft des Chlors, durch Vereinigung mit Metallen unmittelbar Salze zu bilden, schlug Schweigger 1811 für dasselbe die Bezeichnung Halogen (ἅλς, Salz, γεννάω, hervorbringen) vor.

rtheidigung der ntichloriftischen Theorie.

salzsauren Gase stets Wasser; der entstehende Salmiak gebe bei der Sublimation stets Feuchtigkeit aus. — Diese Behauptungen bestritt John Davy, ein Bruder Humphry Davy's, und die Discussion zwischen ihm und Murray dauerte 1811 und 1812 fort. In dem letztern Jahre stellte H. Davy selbst den Versuch über die angebliche Wasserbildung bei der Vereinigung des salzsauren und des Ammoniakgases zu Edinburg an, und bewies überzeugend, daß das von Murray behauptete Resultat irrig sei und daß eine sauerstofffreie Basis aus dem salzsauren Gase kein Wasser abscheide. Dieser Versuch hauptsächlich ließ alle englischen Chemiker H. Davy's Theorie zutreten, und brachte sie davon ab, das salzsaure Gas als ein Säurehydrat zu betrachten.

Anders, als Murray, bestritt (zuerst 1812) Berzelius die Davy'sche Ansicht. Er gestand zu, daß sie Wahrscheinlichkeit für sich habe, wenn man die salzsauren Verbindungen ausschließlich betrachte; allein ihre Unrichtigkeit zeige sich daran, daß sie für ganz analoge Verbindungen verschiedenartige Constitutionen ergebe, daß nach ihr die salzsauren Salze ganz anders zusammengesetzt seien, als die so ähnlichen schwefelsauren und salpetersauren, und daß hauptsächlich für die basisch salzsauren Salze (Verbindungen der Chlormetalle mit Oxyden) nach ihr eine ganz abnorme Constitution angenommen werden müsse. 1815 verglich Berzelius abermals die beiden sich entgegengesetzten Theorien; er zeigte, daß für die Davy'sche kein Factum sich als Beweis aufstellen lasse, das nicht auch nach der ältern Theorie erklärt werden könnte, welche zudem in Uebereinstimmung mit allen anderen Ansichten in der Chemie stehe, und seiner Meinung nach besser ausdrücke, daß sich die Elemente nach einfachen Multiplen ihrer Atomgewichte vereinigen; er zeigte, daß die Verbindungen des Jods, welche kurz vorher entdeckt worden waren, und deren Constitution nur nach der neuen Theorie dargestellt worden war, auch nach einer der ältern Ansicht über die salzsauren Verbindungen ganz entsprechenden betrachtet werden können. Berzelius schloß seine Darlegung: »Ich werde mich sogleich von der Unrichtigkeit der ältern Lehre überzeugt bekennen, wenn irgend Jemand eine Erscheinung, die Salzsäure, Flußsäure oder Jodsäure« (d. i. Jodwasserstoff) »betreffend, entdecken sollte, welche von dieser Lehre nicht übereinstimmend mit der übrigen chemischen Theorie erklärt werden kann; ich werde mich aber auch nicht eher für einen Anhänger der neuen Lehre erklären, als bis diese Lehre vollkommen consequent und zusammenhängend mit der neuen theoretischen Wissenschaft wird geworden sein, welche man auf den Ruinen der von ihr nieder-

gerissenenen chemischen Theorie wird aufgebaut haben. Denn ich fordere unnachlässig von einem jeden chemischen Satze, daß er mit der übrigen chemischen Theorie übereinstimme, und ihr einverleibt werden könne; im entgegengesetzten Falle muß ich ihn verwerfen, es sei denn, daß die unumstößliche Evidenz desselben eine Revolution in der mit ihm nicht passenden Theorie nothwendig mache.“ Vertheidigung der antichloristischen Theorie.

Die Ansicht des letzten Vertheidigers der antichloristischen Theorie war also damals offenbar, daß der Sieg der Davy'schen Ansicht mehr in sich schließe, als viele Anhänger derselben glaubten. Während diese nur behaupteten, die Constitution der Chlor-, Jod- und Fluorverbindungen müsse anders aufgefaßt werden, als nach der ältern Ansicht, die der schwefelsauren, salpetersauren u. a. Salze sei aber unverändert wie früher zu betrachten: war Berzelius 1815 überzeugt, mit dem Aufgeben der ältern Betrachtungsweise über die ersteren Verbindungen müsse eine Revolution der Ansichten über die Salze überhaupt nothwendig zusammenhängen. — Später änderte sich freilich diese seine Meinung, und der Ansicht Derjenigen zutretend, welche nur eine theilweise Reform der Theorien über die Salze für unabweisbar hielten, sprach er sich gegen Diejenigen aus, welche dieser Reform die Betrachtung aller Salze unterwerfen wollten, gegen Diejenigen, welche mit seiner frühern Ansicht insofern übereinstimmten, als sie gleichfalls einsahen, wie nöthig es für die Theorie der Chemie ist, daß für Verbindungen, welche unzweifelhaft analoge sind, auch analoge Constitution angenommen werde.

Ehe ich die Umstände bespreche, durch deren Einfluß Davy's Theorie auch von den letzten Anhängern der ältern Ansicht anerkannt wurde, mögen die Grundzüge von dieser hier noch einmal angegeben werden, wie sie Berzelius in seiner Schrift über die chemischen Proportionen (1819) aufstellte. Ein hypothetisches Element, das Muriaticum, bildet nach ihm durch Vereinigung mit Sauerstoff (1 Atom des erstern auf 2 Atome des letztern) die hypothetisch trockne Salzsäure; das salzsaure Gas wurde als eine Verbindung aus gleichen Atomen hypothetisch trockner Salzsäure und Wasser betrachtet und als Murias hydricus, Salzsäurehydrat, bezeichnet, ebenso wie das Salpetersäurehydrat als Nitras hydricus und das Schwefelsäurehydrat als Sulphas hydricus; das Chlor wurde als Superoxidum muriatosum, eine Verbindung von 1 At. Muriaticum mit 3 At. Sauerstoff, angesehen. Wasserfreie salzsaure Salze (Chlormetalle) können hiernach entstehen durch Einwirkung von Chlor auf Metalle, wobei ersteres in Salzsäure und in Sauerstoff zerfällt, welcher das Metall oxydirt, oder durch Einwirkung von

Salzsäurehydrat (salzsaurem Gase) auf Metalloxyde, wobei die letzteren den Wassergehalt des erstern ausscheiden.

Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie.

Diese Ansicht, in den Chlormetallen eine sauerstoffhaltige Säure und ein Metalloxyd anzunehmen, wurde indeß von immer wenigeren Chemikern getheilt. Schon die Entdeckung des Jods (1812), in welchem man sogleich einen dem Chlor analogen Stoff erkannte, gab der entgegengesetzten Lehre insofern eine größere Verbreitung, als die Chemiker, welche die Verbindungen des neuen Körpers zuerst bearbeiteten, die Constitution derselben nur von dem Gesichtspunkte der Davy'schen Theorie aus festzustellen suchten. Eine der Hauptstützen der antichloristischen Betrachtungsweise — die Analogie zwischen den s. g. salzsauren Salzen oder Chlormetallen und den nachweisbar sauerstoffhaltigen Salzen mache es nothwendig, auch in den ersteren einen Sauerstoffgehalt anzunehmen — fiel weg, nachdem Gay-Lussac 1815 gezeigt hatte, daß die Verbindungen (die Cyanmetalle), die man bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachtet hatte, und für welche eine gewisse Analogie mit den s. g. salzsauren Salzen nicht zu bestreiten war, sauerstofffrei sind, und nur aus Metall, Kohle und Stickstoff bestehen. Ein anderer Einwurf gegen Davy's Lehre wurde bald nachher noch hinweggeräumt; daß das Chlor keinen Sauerstoff enthalte, hatte dieser Chemiker hauptsächlich daraus geschlossen, daß es durch noch so stark glühende Kohle nicht zerlegt wird. Die Anhänger der ältern Theorie behaupteten, dieses Experiment sei nicht beweisend; finde Zersetzung des Chlors (der oxydirten Salzsäure) Statt, so müsse eine Verbindung von hypothetisch trockner Salzsäure mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure entstehen; existire aber keine solche Verbindung (kein Chlorkohlenstoff nach der neuern Ansicht), so könne auch keine Einwirkung der Kohle auf das Chlor, keine Zerlegung des letztern erwartet werden. Aber Faraday entdeckte 1821 mehrere Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff. Jetzt war die ältere Lehre von den salzsauren Verbindungen nicht mehr zu halten, und auch Berzelius bekannte sich nun zu der chloristischen Theorie. Einen Beweis, daß die letztere die richtige sei, glaubte er jetzt auch in L. Gmelin's Entdeckung (1822) des Ferridcyankaliums (rothen Cyaneisenkaliums) zu sehen; da das Eisenoxyd seinen Salzen eine rothe Farbe mittheilt, so hatte er umgekehrt die Farbe des Eisenchlorids als einen Beweis angesehen, auch in ihm sei Eisenoxyd (mit hypothetisch wasserfreier Salzsäure) enthalten; jetzt war aber ein rothes Salz dargestellt, welches zwar im Wasser aufgelöst als blausaures Eisenoxydkali betrachtet

werden konnte, aber auch im trocknen Zustande, und bei nachweisbarer Abwesenheit alles Sauerstoffs aus seiner Mischung, seine rothe Farbe noch beibehielt. Allgemeine Anerkennung der chloristischen Theorie

Den Einfluß hervorzuheben, welchen die Annahme der chloristischen Lehre auf den theoretischen Theil der Chemie ausgeübt hat, bot sich mehrmals bereits in dem Vorhergehenden, namentlich S. 19 ff. und 81 ff. dieses Theils, Anlaß. Doch ging dieser Einfluß nicht unmittelbar so weit, als man nach den Erklärungen der beharrlichsten Anhänger der antichloristischen Lehre erwarten sollte, welche überzeugt gewesen waren, die Reform der Ansicht über die Constitution einiger Salze müsse sich über alle Salze, als unbedingt analoge Substanzen, erstrecken (vgl. Berzelius' Ansicht von 1815, oben Seite 359). Man ließ die neue Theorie gelten für die Chlor-, Jod-, Fluor-, Brom- und Cyansalze, und nahm in ihnen als nähere Bestandtheile einen salzbildenden Körper und ein Metall an; man behielt die ältere Theorie für die, den vorhergehenden so ganz analogen, salpetersauren, schwefelsauren u. a. Salze bei, und betrachtete als ihre Bestandtheile eine Sauerstoffsäure und ein Oxyd. Man nahm eine Reform in der Theorie der Salze nur in Bezug auf diejenigen vor, wo es unabweisbare Thatsachen erheischten, während früher die Ansicht ausgesprochen worden war, diese Reform, werde sie als nothwendig für einige Salze anerkannt, müsse sich dann auf alle erstrecken. Es wurde schon oben angegeben (vgl. Seite 19 ff. und 81 ff. dieses Theils), wie man später diese reformirende Ansicht auch auf andere Salze auszudehnen versuchte. — Es ist hier der Ort, noch darauf aufmerksam zu machen, wie bei entgegengesetzten Ansichten oft sich eine Vermittlung darbietet in der consequenten weitern Entwicklung der einen Ansicht, ohne daß jedoch einer solchen Vermittlung Anerkennung zu Theil wird. Die letzten Anhänger der ältern Theorie über die salzsauren Verbindungen vertheidigten die Ansicht, das salzsaure Gas sei dem Salpetersäure- oder Schwefelsäurehydrat vollkommen analog constituirt; Davy selbst gab Anlaß zu einer Ausbildung seiner Theorie der Chlorsalze und analoger Körper, welche nachher durch Dulong ausgeführt, durch Liebig in neuerer Zeit vertheidigt wurde, zu der Ansicht, nur das Schwefelsäure- und das Salpetersäurehydrat seien eigentlich Säuren, nicht die wasserfreie Schwefelsäure oder die hypothetische trockne Salpetersäure (vgl. oben, S. 19 ff.); diese Ansicht, die Theorie der Wasserstoffsäuren, ist nichts Anderes als die Behauptung, das Salpetersäure- oder Schwefelsäurehydrat habe eine ganz analoge Constitution, wie das salzsaure Gas. Die chloristische Theorie ist also in ihrer Ausbildung — in derjenigen Ausdeh-

nung auf alle Salze, wie sie früher als nothwendig bevorstehend anerkannt worden war — zu einer merkwürdigen Uebereinstimmung mit den Behauptungen der letzten Vertreter der antichloristischen Theorie gekommen; aber sonderbarer Weise erkannten gerade Die nicht an, das Salpetersäurehydrat sei analog constituirt wie das salzsaure Gas, welche lange behauptet hatten, das salzsaure Gas sei analog constituirt wie das Salpetersäurehydrat.

Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Betrachten wir jetzt die Entdeckung der Verbindungen des Chlors mit Sauerstoff.

Chlorsäure.

Die Chlorsäure scheint in der Verbindung mit Kali schon im 17. Jahrhundert dargestellt worden zu sein. Glauber versichert in seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1656 — 1661), ihm seien die Mittel bekannt, Salzsäure in Salpetersäure zu verwandeln, und in seiner Continuatio miraculi mundi (1657) spricht er von einem mittelst Kochsalz bereiteten Salpeter. Wahrscheinlich war dies chlorsaures Kali, wie ja auch noch Winterl 1789 Salzsäure in Salpetersäure umgewandelt zu haben glaubte, als er salzsauren Kalk mit Braunstein in einer Retorte stark erhitzte, und in der etwas Kali enthaltenden Vorlage wahren Salpeter zu erhalten vermeinte.

Bei der Entdeckung des Chlors, 1774, untersuchte Scheele auch seine Einwirkung auf Alkali; leider aber wandte er zu geringe Quantitäten an (er tauchte eine Glasröhre mit einem Tropfen Alkali in ein mit Chlor gefülltes Gefäß), als daß er ein richtiges Resultat hätte finden können. Fixes Laugensalz, sagt er, wird in diesem Gase zu Kochsalz, welches auf Kohlen abknistert, aber nicht verpufft. Bestimmter, aber ebenso irrig, sprach sich Bergman 1778 dahin aus, daß die dephlogistisirte Salzsäure mit den Alkalien und Erden dieselben Salze bilde, wie die gemeine Salzsäure, indem sie wahrscheinlich in den Basen Phlogiston vorfinde, durch dessen Aufnahme sie zu der letztern Säure werde. Richtiger äußerte Higgins in seinen Experiments and observations relating to acetous acid etc. (1786), bei der Einwirkung des Chlors auf Alkali bilde sich eine Art Salpeter, aber zu dieser Zeit hatten bereits Berthollet's genauere und umfassendere Untersuchungen über diesen Gegenstand begonnen.

Berthollet untersuchte bereits 1785 die Einwirkung des Chlors auf alkalische Substanzen; 1786 entdeckte er das chlorsaure Kali und untersuchte es dann bis 1788. Er erkannte es als eine Verbindung einer Säure, welche mehr Sauerstoff enthält, als das Chlor; er unterschied diese Säure

als acide muriatique suroxigéné von dem Chlor als acide muriatique oxigéné. Doch herrschte in der ersten Zeit nach der Entdeckung der chlorsauren Salze viel Unsicherheit in ihrer Benennung; einige Chemiker hielten sie für direct aus dem Alkali mit dem Chlor gebildet, und nannten sie oxydirt salzsaure Salze, muriates oxigénés, andere bezeichneten sie richtiger als überoxydirt oder hyperoxygenirt salzsaure Salze, muriates suroxigénés, so daß diese beiden Benennungen um 1790 oft dasselbe bedeuten. Noch gegen 1800 hießen in Deutschland die chlorsauren Salze oft oxydirt salzsaure, indem man damals unter Salzsäure oft das Chlor verstand, und die eigentliche Salzsäure als salzige Säure unterschied (vgl. Seite 354). Chlorsäure.

Berthollet erkannte, daß sich bei der Bildung eines chlorsauren Salzes durch Einwirkung von Chlor auf Alkali auch salzsaures Salz bildet; nach seiner Meinung wirft sich hierbei der Sauerstoff von einem Theile oxydirter Salzsäure (Chlor) auf den andern, so daß überoxydirte Salzsäure und gewöhnliche Salzsäure entstehen. Er erhielt die Säure nicht im isolirten Zustande, ebenso wenig Chenevix, welcher die chlorsauren Salze 1802 untersuchte; in Verbindung mit Wasser stellte die Chlorsäure zuerst Gay-Lussac 1814 dar.

Berthollet hatte bereits wahrgenommen, daß das chlorsaure Kali durch Erhitzen unter Entwicklung von Sauerstoff zu salzsaurem Kali (Chlorkalium) wird. Die Explosion und Lichtentwicklung, welche dieses Salz mit Vitriolöl zeigt, entdeckte B. Pelletier 1789. Berthollet wollte es statt des Salpeters zur Schießpulverbereitung anwenden, welchen Versuch er aber nach dem Auffliegen der Pulvermühle zu Essonne, wo solches Pulver im Großen verfertigt werden sollte, aufgab. — Das chlorsaure Ammoniak stellte zuerst van Mons dar (1796), und beobachtete, daß es sich leicht mit Detonation zersetzt.

Chenevix bemerkte zuerst (1802), daß bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf chlorsaures Kali sich ein Gas von lebhafterer gelber Farbe, als die des Chlors ist, entwickelt. Er hielt dieses Gas für die Chlorsäure selbst, welche indeß bei ihrer Ausscheidung jedesmal zum Theil zersetzt werde, und deßhalb mit Chlor vermischt sei. Graf Friedrich von Stadion in Wien und H. Davy entdeckten 1815, unabhängig von einander, daß das sich hier bildende Gas eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Chlors sei; nach dem Erstern sollte sich ihr Sauerstoffgehalt zu dem der Chlorsäure verhalten wie 3 zu 5, nach H. Davy wie 4 zu 5; die letztere Bestimmung wurde später als die richtige erkannt. Stadion hatte dies Unterchlorsäure.

neue Gas als dreifach oxygenirte Chlorine bezeichnet; Davy gab ihm bei seiner ersten Beschreibung desselben keinen besondern Namen; es wurde nachher als Chloroxyd, chlorige Säure oder Unterchlorsäure unterschieden.

Ueberchlorsäure. Daß bei der Entwicklung dieses Gases aus chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure in dem Rückstande das Kalisalz einer besonderen Säure des Chlors bleibt, entdeckte Stadion 1815; er ermittelte richtig, daß der Sauerstoffgehalt in ihr zu dem der Chlorsäure, auf dieselbe Menge Chlor bezogen, sich verhält wie 7 zu 5. — Die Bildung des überchlorsauren Kali's bei dem Erhitzen des chlorsauren entdeckte Serullas 1831.

Euchlorine. Als die niedrigste Oxydationsstufe des Chlors betrachtete man während einiger Zeit das intensiv gelbe Gas, welches bei der Einwirkung der Salzsäure auf chlorsaures Kali entsteht. Dieses Gas war schon von Cruikshank und von Chenevix 1802 wahrgenommen, von dem Erstern aber für Chlor, von dem Letztern für eine Mischung von Chlor und Chlorsäure gehalten worden. Als eine eigenthümliche Verbindung des Chlors mit Sauerstoff betrachtete es zuerst H. Davy, welcher es 1811 untersuchte, als seine Zusammensetzung 2 Volume Chlor auf 1 Volum Sauerstoff fand und ihm den Namen Euchlorine (von εὖ und χλωρός, sehr gelb) gab. Später wurde es auch als Chloroxydul oder erstes Oxyd des Chlors bezeichnet. Nach der Entdeckung der Unterchlorsäure sprach H. Davy 1815 die Ansicht aus, daß die Euchlorine ein Gemenge von jenem Gas mit Chlor sein könne. Ihrer constanten Zusammensetzung wegen hielt sie Gay-Lussac jedoch 1818 für eine wirkliche Verbindung, aber Soubeiran zeigte 1831, daß sie nur ein Gemenge sei, und J. Davy sprach sich 1834 gleichfalls für diese Ansicht aus. Daß sie die richtige sei, wurde noch dadurch bestätigt, daß man das eigentliche Chloroxydul oder die unterchlorige Säure genauer kennen lernte.

Unterchlorige Säure. (Chloralkalien.) Berthollet hatte bereits bemerkt (1788), daß das Chlor sich mit wässerigen Alkalien zu Verbindungen vereinigen kann, in welchen die Eigenschaften des Chlors, namentlich seine bleichende Kraft, unverändert sind, und daß solche Verbindungen sich besonders bilden, wenn das Alkali in überwiegender Menge vorhanden ist. Schon früher (1785) hatte er ausgesprochen, das Chlor (die oxydirte Salzsäure) sei im strengen Sinne des Worts nicht als eine Säure zu betrachten. Er nahm an, in den sogenannten Chloralkalien sei die oxydirte Salzsäure nur durch schwache Affinität an die Basis und das vorhandene Wasser gebunden, ebenso in dem

Chlorkalk (dessen Entdeckung als Hülfsmittel zum Bleichen durch Chlor wir schon oben, Seite 351, gedachten). Berthollet betrachtete diese Verbindungen als oxydirt salzsaure Salze, muriates oxygénés, machte aber darauf aufmerksam, daß diese Bezeichnung etwas Schwankendes habe (elle ne doit être reçue qu'avec le vague qui se trouve dans la combinaison elle même, erinnerte er noch 1803 in seiner Statique chymique), insofern für diese Salze sich kein bestimmtes Neutralisationsverhältniß finden lasse. Nachdem es anerkannt war, daß das Chlor als ein einfacher Körper zu betrachten sei, ließen sich jene Verbindungen nicht wohl als aus einem Element und einem Oxyd zusammengesetzt ansehen; Berzelius hielt sie deßhalb für Gemenge aus Chlormetallen und chlorichtsauren Alkalien (Salzen einer Oxydationsstufe des Chlors, die 3 Atome Sauerstoff enthalte). Balard entdeckte später, 1834, daß sie Gemenge von Chlormetallen mit unterchlorigsauren Salzen sind, und ermittelte die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Säure in den letzteren.

Unterchlorige Säure (Chloralkalien.)

Ueber die anderen Verbindungen des Chlors ist hier nur kurz zu berichten, und nicht wohl kann für jede einzelne angegeben werden, wie sich die jetzigen Ansichten über ihre Constitution festgestellt haben, da zudem aus den obigen Angaben über die frühere und jetzige Lehre, wie das Chlor zu betrachten sei, leicht auf die früheren Meinungen über die Bestandtheile jeder Verbindung geschlossen werden kann.

Verbindungen des Chlors mit anderen Körpern.

Scheele gab 1774 von dem Chlor an, es verändere den Schwefel nicht. Hagemann in Bremen zeigte 1782, daß eine Verbindung erfolge; der phlogistischen Theorie gemäß glaubte er, das Chlor (die dephlogistisirte Salzsäure) müsse dem Schwefel sein Phlogiston entziehen, und er erwartete, daß das entstandene Product eine Mischung von Schwefelsäure und Salzsäure sei, allein er fand, daß es »eine wahre Schwefelauflösung in dephlogistisirter Salzsäure« war. Irrig gab Guyton de Morveau 1786 an, es entstehe bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefel wirklich gemeine Salzsäure. Hagemann's Wahrnehmung blieb unbeachtet, und die Aufmerksamkeit der Chemiker wurde auf diesen Gegenstand erst wieder durch Thomson hingezogen, welcher (1804) das Schwefelchlorür wieder darstellte, seine Bestandtheile aber sehr unrichtig angab. Durch die Versuche von H. Davy und Bucholz wurden 1810 die zwei verschiedenen Verbindungen des Chlors mit Schwefel zuerst unterschieden.

Chlorschwefel.

Chlorphosphor. Das Phosphorchlorür entdeckten Gay-Lussac und Thénard 1808,
Chlorselen. das Phosphorchlorid H. Davy 1810; die Verbindung des Chlors mit Selen Berzelius 1817.

Chlorstickstoff. Den Chlorstickstoff entdeckte Dulong 1812 (vergl. Seite 21), das
Chlorboron. Chlorboron Berzelius 1824.

Die Verbindungen, welche nur Chlor und Kohlenstoff enthalten, sind erst in neuerer Zeit entdeckt worden; früher schon kannte man solche, wo neben diesen Bestandtheilen Wasserstoff oder Sauerstoff vorhanden ist. Die Verbindung des Chlors mit dem ölbildenden Gase (Oel des ölerzeugenden
Elaylchlorür. Gases, Elaylchlorür) wurde durch Deiman, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh 1795 entdeckt, weßhalb sie auch nachher noch manchmal als Oel der holländischen Chemiker, liqueur des Hollandois, bezeichnet wurde (vergl. Seite 299). Zunächst wurde sie wieder un-
Chlorkohlenoxyd. tersucht durch Robiquet und Colin 1816. — Das Chlorkohlenoxyd entdeckte J. Davy 1811 bei Gelegenheit der oben erwähnten Behauptung Murray's, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Chlor bilden in ihrer Einwirkung auf einander bei Sonnenlicht Kohlensäure (vergl. Seite 358). J. Davy zeigte, daß der von Murray angegebene Erfolg (Bildung eines Gases, das sich mit Ammoniakgas zu einem festen Körper verdichtet, welcher mit Salpeter- oder Schwefelsäure Kohlensäure entwickelt) auch ohne das Beisein von Wasserstoff eintritt, daß aber hier keine Kohlensäure gebildet wird, sondern eine gasförmige Verbindung von Kohlenoxyd mit Chlor, welche J. Davy Phosgen nannte (φῶς, Licht, γεννάω, hervorbringen); er zeigte weiter, daß die Zersetzung dieses Gases und die des Wassers, wenn jenes mit Ammoniak vereinigt und durch wässerige starke Säuren zerlegt wird, das Auftreten von Kohlensäure hervorbringen, daß aber in jener Ammoniakverbindung keine Kohlensäure enthalten ist, da Essigsäure aus ihr keine Kohlensäure austreibt.

Chlorkohlenstoff. Robiquet und Colin hatten bereits wahrgenommen, daß das Oel des ölbildenden Gases bei Berührung mit Chlorgas von diesem noch mehr aufnimmt, ohne indeß die Entstehung von Chlorkohlenstoff als Endresultat dieser Einwirkung zu erkennen. Faraday entdeckte 1821 die Darstellung verschiedener Verbindungen von Chlor mit Kohlenstoff, und ermittelte ihre Eigenschaften und ihre Zusammensetzung.

Fluor. Die mir bekannten älteren Nachrichten, welche man auf den Fluß-
Flußspath. spath beziehen kann, werden meist unsicher dadurch, daß man lange dieses

Mineral mit anderen verwechſelt zu haben ſcheint. Baſilius Valentinus gegen das Ende des 15. Jahrhunderts ſpricht von farbigen Mineralien, welche er Flüſſe nennt und als Steine anſieht, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre; er betrachtet ſie ſomit als ein Mittelding zwiſchen (kein Metall enthaltenden) Steinen und Markaſiten (Kieſen, metallhaltigen Mineralien). Zu ſolchen Flüſſen ſcheint er namentlich die verſchiedenen Varietäten des Flußſpaths gerechnet zu haben; er ſagt im I. Buch ſeines letzten Teſtaments: »Man findet feine grüne, blaue, weiße, braune Flüſſe, wie die flores Metallorum geweſen ſein, die denn aus dreien corporibus gezogen ſein. Sie mögten für Edelgeſtein vertuſchet werden, aber ſie ſind zu weich, und verzehren ſich hierbei. — — Alſo ſind die Flüſſe ein Mittel zwiſchen den Steinen und Markaſiten.« Deutlicher über den Flußſpath ſpricht um die Mitte des 16. Jahrhunderts Agricola in ſeiner Schrift: Bermannus sive de re metallica dialogus. Der Inhalt dieſer Schrift iſt in die Form eines Geſpräches zwiſchen Bermannus, einem unterrichteten Berg- und Hüttenmanne, und zwei gelehrten Aerzten, Nicolaus Ancon und Johannes Naevius, eingekleidet. Ueber eine gewiſſe Steinart (Flußſpath) unterrichtet nun Bermannus: Lapides sunt gemmarum similes, sed minus duri; fluores, liceat mihi verbum e verbo exprimere, nostri metallici appellant, nec, meo judicio, inepte; siquidem ignis calore, ut glacies solis liquescunt et fluunt. Varii autem et jucundi colores eis insident. Er lehrt nun, wie man den rothen Flußſpath vom Karfunkel unterſcheidet, und fährt fort: Aliud genus videte, colore purpureo dilutiore. — — Tertium genus, ut hic cernitis, colore est candido. Quartum lutei coloris est, quintum cineracei, sextum subnigri; quinetiam quibusdam violaceus color est, aliquibus viridis, aliis flavus. Dum metalla excoquuntur, adhiberi solent; reddunt enim materiam in igne non paulo fluidiorem. Alſo wurde damals ſchon der Flußſpath als Zuſchlag bei dem Schmelzen der Erze angewandt. In gleicher Beziehung erwähnt deſſelben Libavius in ſeiner Alchymia (1595); fluor mineralis bedeutet bei ihm meiſt den Flußſpath. Flußſpath.

Der Eigenſchaft des Flußſpaths, durch Erwärmung noch vor dem Erglühen leuchtend zu werden, wird zuerſt erwähnt in einer Abhandlung von J. F. Elsholz über die verſchiedenen Arten Phosphor, in den Ephemeriden der Geſellſchaft deutſcher Naturforſcher 1677. Er ſpricht hier

nämlich auch von einem smaragdfarbigen Phosphor (grünem Flußspath), welcher leuchte, wenn man kleine Stückchen davon auf einem Blech erhitze. Leibnitz sagt in der Geschichte der Entdeckung des Phosphors, welche er 1710 in den Schriften der Berliner Akademie gab, diese Eigenschaft des Flußspaths habe er schon vor längerer Zeit beachtet; er nannte dieses Mineral deßhalb auch Thermophosphorus.

Flußsäure. Die ersten Versuche, welche in weiterer Ausbildung eine eigenthümliche Säure des Flußspaths hätten anzeigen können, sind Beobachtungen, daß dieses Mineral, mit starken Säuren gemischt, auf Glas ätzend wirkt. Schon 1670 soll ein nürnbergischer Künstler, Heinrich Schwanhardt, mittelst Flußspath Zeichnungen erhaben auf Glas geätzt haben, und ein gewisser Matthäus Pauli wußte schon 1725 aus rauchender Salpetersäure und Flußspath ein Aetzwasser auf Glas zu bereiten.

Eine chemische Untersuchung des Flußspaths versuchte indeß erst Marggraf (Schriften der Berliner Akademie, 1768). Er destillirte Flußspath mit Vitriolöl in einer gläsernen Retorte, und sah in dem Wasser der Vorlage eine Erde zum Vorschein kommen. Er schloß, die Schwefelsäure scheide aus dem Flußspath eine flüchtige Erde ab. Scheele wiederholte 1771 diesen Versuch und beurtheilte den Erfolg dahin, die Schwefelsäure entwickle aus dem Flußspath eine eigenthümliche Säure, welche in diesem Mineral an Kalk gebunden gewesen sei; die neue Säure habe aber die Eigenschaft, mit dem Wasser Kieselerde zu bilden. Diese Säure glaubte Priestley 1775 im reinen Zustande dargestellt zu haben, als er das aus Flußspath und Schwefelsäure in einer Glasretorte sich entwickelnde Gas über Queckſilber auffing; er machte darauf aufmerksam, wie bei dieser Operation das Glas der Retorte ganz zerfressen wird, ohne jedoch zu vermuthen, daß ein Bestandtheil des Glases in die Zusammensetzung der entstehenden Luftart eingehen könne. Daß die Kieselerde, welche bei der Berührung dieses Gases mit Wasser zum Vorschein kommt, nicht neu zusammengesetzt, sondern nur aus ihrer Auflösung in Flußspathsäure ausgeschieden werde, und eigentlich aus den angewandten Glasgefäßen stamme, vermuthete zuerst der Botaniker Ehrhart zu Hannover 1778 in einem Briefe an Scheele. Zu gleicher Zeit erhielt dieser Letztere von J. C. F. Meyer in Stettin die Nachricht, daß die Resultate mit der Flußsäure alle anders ausfallen, wenn man statt gläserner Gefäße bleierne

nehme. Scheele nahm darauf hin die Versuche noch einmal vor, und fand es 1781 bestätigt, daß die aus Flußspath mit Schwefelsäure sich entwickelnde Säure mit Wasser keine Kieselerde bildet, wenn bei der Bereitung die Flußsäure nirgends mit kieselhaltigen Substanzen in Berührung kam. — Unabhängig von diesen Untersuchungen gelangte Wiegleb 1781 zu demselben Resultate, indem er den Gewichtsverlust, den die Glasretorte bei der Bereitung von Flußsäure erleidet, mit dem Gewichte der in der Vorlage sich ausscheidenden Kieselerde verglich. Flußsäure.

Die meisten Chemiker erkannten jetzt an, daß die Säure des Flußspaths die Kieselerde des Glases auflösen könne und sie bei der Berührung mit Wasser wieder fallen lasse. Nur Achard vertheidigte noch 1785 die Marggraf'sche Ansicht, der Flußspath enthalte eine flüchtige Erde; ihn widerlegte Scheele 1786 (welcher hier auch die Beobachtung publicirte, daß kohlensaures Alkali den Flußspath beim Schmelzen zersetzt). Dagegen waren viele Chemiker schon länger der Meinung, die Säure des Flußspaths sei keine eigenthümliche, sondern nur eine schon länger bekannte, durch Beimischungen verlarvte Säure. So hatte Sage 1772 behauptet, sie sei eine Art Phosphorsäure, wobei er auf das Phosphoresciren des erhitzten Flußspaths hinwies; ein anderer Chemiker unter dem pseudonymen Namen Boulanger (es soll d'Arcet gewesen sein) hielt sie 1778 für eine Art Salzsäure; Priestley und Monnet 1777 für Vitriolsäure, welche durch gewisse Bestandtheile des Flußspaths zu einer Luftart verändert werde, die dann mit Wasser Kieselerde bilde. Gegen Boulanger und Monnet vertheidigte Scheele 1780 die Eigenthümlichkeit der Flußsäure, die auch bald anerkannt wurde.

Es fehlte indeß noch viel, daß man die Flußsäure in reinerer Gestalt untersuchen konnte. Im Anfang hielt man das Fluorkieselgas dafür (Priestley z. B. nannte dieses fluor acid air); noch 1781 betrachteten Viele als eine Auflösung der Säure in Wasser die Flüssigkeit, welche man von der Kieselerde abfiltrirte, wenn das vorhergehende Gas mit Wasser zersetzt worden war (die Kieselfluorwasserstoffsäure). Daß auch diese Flüssigkeit noch Kieselerde enthalte, bemerkten zwar schon Priestley und Scheele, und Letzterer erkannte richtig den Niederschlag, welchen sie mit Kali giebt, als eine Art Tripelverbindung, worin Flußsäure, Kieselerde und Kali enthalten seien. Selten nur wurde die Flußsäure ganz frei von Kieselerde dargestellt; Scheele wollte dies mittelst einer zinnenen Retorte und einer inwendig mit Wachs

Flußsäure. überzogenen gläsernen Vorlage erreichen; G. Wenzel wandte dazu 1783 bleierne Gefäße, Scopoli 1784 silberne, inwendig vergoldete an.

Die Flußsäure wurde übrigens von den ersten Antiphlogistikern der Analogie nach als sauerstoffhaltig angesehen. Diese Ansicht änderte sich ab in Folge der neuen Betrachtungen, welche über die Chlorverbindungen aufgestellt wurden. — Gay-Lussac und Thénard machten im Anfang des Jahres 1809 Versuche bekannt, die Flußsäure zu zersetzen: um sich diese Substanz zuvörderst rein zu verschaffen, wollten sie sie aus dem Flußspath mittelst Boraxsäure in der Hitze abscheiden, und sie entdeckten so das Fluorborongas; durch Behandlung des Flußspaths mit Vitriolöl stellten sie zuerst die möglichste wasserfreie Flußsäure dar. Die Resultate ihrer Zersetzungsversuche mittelst Kalium konnten damals noch nicht gehörig erklärt werden, da man das Fluorkieselgas noch für flußsaures Gas, welches nur Kieselerde aufgelöst enthalte, hielt. Diese Zersetzungsversuche erörterten Gay-Lussac und Thénard noch mehrmals, in den Memoiren der Société d'Arçueil 1809, und in ihren Recherches physico-chymiques 1811. Auch H. Davy hatte schon zu Ende des Jahres 1808 Versuche über die Zersetzung der Flußsäure angestellt, die jedoch gleichfalls zu keinem bestimmten Ergebniß führten; auch er hatte bei der Erhitzung des Flußspaths mit Boraxsäure die Bildung des Fluorborons (seiner damaligen Ausdrucksweise nach boraxsäurehaltiger Flußsäure) wahrgenommen.

Weder aus Gay-Lussac's und Thénard's, noch aus H. Davy's Versuchen war mit Sicherheit hervorgegangen, was man als das Radical der Flußsäure anzusehen habe. Als Wasserstoffsäure, der Salzsäure analog, betrachtete sie zuerst Ampère, einer der ersten Anhänger von Davy's chloristischer Theorie in Frankreich, bald nach der Aufstellung der letztern, noch 1810. Ampère theilte seine Ansicht an H. Davy mit, der sie billigte, und 1813 durch mehrere Versuche unterstützte; es wurde seitdem die Existenz eines dem Chlor ähnlichen Elements, des Fluors, angenommen. Oeffentlich sprach sich Ampère darüber erst 1816 aus, wo er in einem Versuche einer naturgemäßen Classification das Fluor neben das Chlor und das Jod stellte. Die Discussion, ob die Flußsäure als Sauerstoff- oder Wasserstoffsäure zu betrachten sei, fällt nun ganz mit der über die Constitution der Salzsäure zusammen, über welche soeben ausführlicher berichtet worden ist. — Ampère verwarf übrigens den Namen Fluor als zu schwer aussprechbar und zu Mißverständnissen Anlaß gebend,

indem die Bezeichnung Fluorsäure nach der ältern (antichloristischen) Ansicht eine der Salzsäure entsprechende Wasserstoffsäure, nach der neuern (chloristischen) eine der Chlorsäure entsprechende Sauerstoffsäure bedeuten müsse; er schlug statt Fluor die Bezeichnung Phtor vor (von φθόριος, zerstörend), welche jedoch nur sehr Wenige angenommen haben. Flußsäure.

Das Fluorboron und Fluorkieselgas war indeß durch J. Davy 1812 genauer bearbeitet worden, und Berzelius erweiterte die Kenntniß der Fluorverbindungen noch beträchtlich durch eine 1823 publicirte Untersuchung.

Morechini entdeckte 1803 das Vorkommen des Fluors in fossilem Elfenbein, und nachher im Schmelz der Zähne; Berzelius wies es dann in den Knochen nach. — Die Anwendung der Flußsäure zur Mineralanalyse lehrte Berzelius 1823.

Ueber die Arbeiten, welche das Jod und das Brom kennen lehrten, ist hier nur kurz zu berichten. — Das Jod wurde den Chemikern gegen das Ende des Jahres 1813 allgemeiner bekannt, ob es gleich schon früher entdeckt worden war. Courtois, ein Salpetersieder zu Paris, hatte diesen Körper 1811 in der Soda gefunden, welche aus der Asche von Strandgewächsen bereitet war, und er hatte ausgemittelt, daß der neue Körper mit Ammoniak behandelt ein detonirendes Pulver gebe. Er machte seine Entdeckung an Clément und Désormes bekannt, welche die neue Substanz 1813 untersuchten. Clément gab die erste öffentliche Nachricht über das Jod in einer Sitzung des französischen Nationalinstituts im November 1813; er machte H. Davy damit bekannt, als dieser 1813 nach Paris kam; und als ihn andere Geschäfte von der Untersuchung des Jods abzogen, veranlaßte er Gay-Lussac, sie vollständiger auszuführen. — Die fragliche Substanz selbst wurde von Anfang an, wo über sie Mittheilungen gemacht wurden, als Jod bezeichnet; diesen Namen gab ihr Gay-Lussac wegen der violetten Farbe ihres Dampfes (ἰωειδής, veilchenfarbig); H. Davy gebrauchte die Bezeichnung violaceous gas. Den Namen Jod veränderten die Engländer nachher in Jodine, um ihn mit Chlorine übereinstimmend zu machen. Jod.

In der ersten Mittheilung von Clément über seine und Désormes' gemeinschaftlichen Versuche wurde die Existenz der Jodwasserstoffsäure und der Verbindungen des Jods mit Phosphor und Schwefel an-

Jod. gezeigt. Gay-Lussac theilte die ersten Resultate seiner Untersuchungen Anfangs December 1813 dem Nationalinstitute mit, wo er feststellte, daß das Jod eine dem Chlor analoge Substanz sei, und er sprach damals die Ansicht aus, beide seien als einfache Körper zu betrachten; eine durch ihre Vollständigkeit ausgezeichnete Untersuchung publicirte er 1814. Zu gleicher Zeit mit Gay-Lussac (gegen das Ende von 1813) stellte auch H. Davy über diesen Gegenstand Versuche an, und kam dem Erstern zuvor in der Bekanntmachung, daß sich das Jod indirect mit Sauerstoff verbinden lasse, daß es nämlich mit Kalilösung Jodkalium und jodsaures Kali gebe. Die Säure des letztern Salzes suchte Gay-Lussac 1813 zu isoliren durch Zersetzung des jodsauren Baryts mit Schwefelsäure; H. Davy glaubte 1815, man könne sie rein erhalten nur durch Oxydation des Jods mittelst Euchlorine. — Die Ueberjodsäure entdeckten Magnus und Ammermüller 1833.

Die Reaction des Jods auf Stärkmehl beobachteten zuerst Colin und Gaultier de Claubry im Anfange des Jahres 1814; als das beste Reagens auf Jod empfahl das Stärkemehl Stromeyer zu Ende desselben Jahres. In dem Meerwasser suchte Tennant 1813 das Jod vergebens, ebenso mehrere andere Chemiker nach ihm. Daß es in dem Wasser der Ostsee enthalten sei, machte der Apotheker Krüger in Rostock 1821 wahrscheinlich, und Pfaff bewies es 1825; in dem letztern Jahre fand es auch Balard in dem Wasser des mittelländischen Meeres. — Fuchs entdeckte das Jod 1823 im Steinsalze von Hall in Tyrol; im Mineralwasser fand es zuerst Angelini, Apotheker zu Voghera in Piemont, in einer Heilquelle seines Wohnortes 1822. Vauquelin wies sein natürliches Vorkommen in Verbindung mit Metallen 1825 nach, bei der Analyse mexicanischer Silbererze.

Brom. Hinsichtlich des Broms ist hier nur zu erwähnen, daß es Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckte. Er gab dafür zuerst die Bezeichnung Muride, die er aber bald mit der Brom vertauschte; letztere stammt von βρῶμος (der Gestank). Balard gab sogleich eine ausgedehnte Untersuchung des neuen Körpers, von welchem er nachwies, daß er dem Jod und Chlor vollkommen analog sei. Die Verbindungen desselben untersuchten außer Balard hauptsächlich Serullas seit 1827, und Löwig seit 1829.

Geſchichte der Chemie.

Vierter Theil.

Justus Liebig.

Nach einer Zeichnug vom
Prof. Trautschold vom Jahre 1845.

Geschichte der Chemie.

Von

Dr. Hermann Kopp,
außerordentlichem Professor der Physik und Chemie an der Universität Gießen.

Vierter Theil.

Mit dem Bildnisse Liebig's.

Neudruck der Originalausgabe.

Leipzig
Alfred Lorentz Buchhandlung
1931.

Vorwort zum vierten Theile.

Ich lege hier dem wissenschaftlichen Publikum den Schluß einer Arbeit vor, welche mich während einer Reihe von Jahren beschäftigt hat. Ich habe meine seit längerer Zeit gesammelten Vorarbeiten dem Plane gemäß zu vervollständigen und zusammenzustellen gesucht, den ich in der Vorrede zu dem I. Theile vor drei Jahren darlegte. Mit welchen Mängeln meine Ausführung dieses Plans behaftet ist, sehe ich deutlich genug ein, und je länger ich an dieser Geschichte beschäftigt war, um so competenter glaube ich geworden zu sein, meine Arbeit zu beurtheilen, und um so unvollkommener erscheint sie mir.

Ich habe bereits am angeführten Orte ausgesprochen, daß ich bei der Abfassung dieser Geschichte mich nicht ausschließlich auf die Quellen stützen konnte, sondern alle anderen Hülfsmittel, die mir zu Gebote standen, mit benutzen mußte. Die Angaben, welche ich den letzteren entlehnte, habe ich geprüft, so weit es die mir zugänglichen litterarischen Hülfsmittel erlaubten. Sowohl in dieser Beziehung, was die Benutzung schon früher gemachter historischer Angaben betrifft, als in Rücksicht auf meine selbstständigen Untersuchungen und die große Zahl von historischen Thatsachen, die sich mir daraus neu ergaben, glaube ich den Vorwurf nicht fürchten zu dürfen, eine lediglich compilatorische Arbeit geliefert zu haben

Es war mir nicht vergönnt, eine so große Zahl von chemischen Schriften einsehen und durchgehen zu können, wie sie z. B. ein früherer Geschichtschreiber der Chemie, J. F. Gmelin in seinem klassischen Werke, anführt. Ich glaube dafür etwas geleistet zu haben, was keiner der Früheren, die sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, in gleichem Grade gesucht hat: genaueres Eindringen in die Ansichten der vorzüglichsten Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter. Es ist dieses eine Arbeit, die nicht weniger mühsam ist, als das Durchblättern sehr vieler Schriften, aber ich halte sie für nutzbringender, da ein tiefer eingreifendes Studium weniger ausgezeichneten Chemiker einer bestimmten Zeit mehr Aufschluß über den Stand der Wissenschaft zu derselben giebt, als das mehr oberflächliche Durchgehen vieler Schriften aus jener Zeit. Es beruht auf dieser genaueren Bekanntschaft mit einzelnen ausgezeichneteren Repräsentanten der verschiedenen Zeitalter, daß einzelne Namen in dem Verlauf des Werkes so oft angeführt werden, und in dem Namenregister Reihen von Seitenzahlen, wo ihrer erwähnt wird, hinter sich stehen haben, nach deren Ausdehnung man nicht die Größe ihrer Verdienste, im Vergleich zu anderen weniger oft angeführten, unbedingt ermessen darf.

Daß hinsichtlich der Anordnung des Materials ein systematisches Princip, wie es in einem Lehrbuche wohl durchgeführt werden kann, nicht einzuhalten war, daß z. B. die Salze manchmal bei der Geschichte der Säure, manchmal bei der der Basis abgehandelt werden, und Aehnliches, bedarf wohl keiner Entschuldigung. Ich habe jeden einzelnen Gegenstand an dem Orte besprochen, wo er mir, aus dem historischen Gesichtspunkte betrachtet, hinzugehören schien, nicht aber da, wo er nach einer dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft entsprechenden Classification hinzustellen wäre.

In Beziehung auf die Vollständigkeit der Geschichte der Chemie bleibt noch viel zu thun übrig. Von manchem Gegenstande, der in den

vorhergehenden Theilen schon Platz fand, könnte ich die Geschichte jetzt vollständiger darlegen; doch darf ich am Schlusse dieses Theils nur wenige Zusätze geben, da sich diese nicht wohl in den Zusammenhang der Darstellung einflechten lassen. — Die Besorgniß, durch vollständigere Anführung der Litteratur zu weitläufig zu werden, ließ mich besonders bei der Geschichte der neueren Zeit davon abstehen, namentlich was die Zeitschriftenlitteratur betrifft, die sich ohnehin in L. Gmelin's Handbuch, der unentbehrlichen und erschöpfendsten Geschichte der chemischen Leistungen und der Litteratur der neueren Zeit, vollständig findet. — Bei der Anführung älterer Schriften habe ich im Allgemeinen als Zeit ihres Erscheinens die der ersten Ausgabe genannt, wenn nicht Grund vorhanden war, das Jahr einer späteren Ausgabe bestimmter anzugeben. Kann man gleich sehr irren, wenn man die Kenntnisse Einzelner nach Ausgaben ihrer Schriften ermessen will, die erst nach dem Tode derselben von Anderen, dem veränderten Zustande der Wissenschaft gemäß, besorgt wurden, so kann doch andrerseits kein erheblicher Irrthum daraus hervorgehen, daß ich z. B. als Datum von N. Lemery's Cours de chymie im Allgemeinen 1675 setzte, während ich die Ausgabe von 1681 benutzte, als Datum von Libavius' Alchymia 1595, während ich die Ausgabe von 1606 gebrauchte, als Datum von Becher's Physica subterranea 1669 und von Stahl's Specimen Becherianum 1702, während ich den Abdruck dieser Schriften von 1738 vor mir hatte, u. a.

Am unvollständigsten mußte ich die Geschichte der organischen Verbindungen behandeln. Die heutige organische Chemie ist so neu, die Ansichten in derselben so entgegenstehend, daß eine vollständigere Darstellung aus dem historischen Gesichtspunkte mir nicht gelang; ist man doch schon bei der Nomenclatur oft gezwungen, den historischen Standpunkt wenigstens äußerlich zu verlassen, und als einer bestimmten Schule angehörig zu erscheinen. Es schien mir angemessen, von den organischen Verbindungen nur die hier abzuhandeln, in Be-

ziehung auf welche schon aus früherer Zeit Angaben vorliegen; die Geschichte dieser Verbindungen mußte ich dann aber auch bis in unsere Zeit verfolgen, um die Darstellung nicht noch ungeschlossener und unvollständiger werden zu lassen.

Bei allen Mängeln, welche dieser Geschichte der Chemie noch anhaften, scheint mir doch dadurch etwas gegeben zu sein, was spätere historische Arbeiten vollkommner werden lassen kann. Wenigstens habe ich keine Mühe gescheut, für die allgemeine Geschichte der Chemie und für die Geschichte der einzelnen dahin gehörigen Gegenstände einen Grund zu legen, welcher gestattet, daß jede einzelne historische Notiz, jeder noch so kleine Beitrag zur Geschichte der Chemie etwas vorfindet, um sich, berichtigend oder vervollständigend, anschließen zu können.

Gießen, im August 1846.

Hermann Kopp.

Inhaltsübersicht des vierten Theils.

Geschichte der Alkalien, Erden und Metalle.

Seite

Geschichte der einzelnen Alkalien 3
Kali 3
Kohlensaures Kali 3
Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung . . 3
Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten 5
Benennungen und Vorkommen 8
Doppelt kohlensaures Kali 9
Kali 9
Kalium, Entdeckung 11
Ansichten über seine Constitution 14
(Kaliumhyperoxyd, wasserfreies Kali) 18
Chlorkalium 19
Schwefelsaures Kali 19
Schwefelkalium (Schwefelleber) 20
Natron 23
Kohlensaures Natron; früheste Kenntniß desselben 23
Ueber das nitrum der Alten 23
Verwechslung des Natrons mit dem Kali 28
Natron; Erkenntniß eines eigenthumlichen Alkalis im Kochsalz . . . 29
Benennungen des Natrons und des Kalis 35
Vorkommen des Natrons 36
Darstellung der Soda aus dem Kochsalz 37
Natrium 39
Doppelt kohlensaures Natron 39
Schwefelsaures Natron 40
Salpetersaures Natron 40
Lithion 41

Geschichte der einzelnen Erden 42

Baryterde 42
Schwerspath 42

Seite

Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath, Erkenntniß ihres Vorkommens und ihrer Eigenschaften; Benennung derselben . 43
Ueber die Constitution der Barylerde und ihre Reduction . . 45
Ueber die Verbindung der Barylerde mit Sauerstoff 46
Strontianerde 47
Kalkerde 47
Aetzkalk; Erkenntniß seiner Eigenschaften 47
Erkenntniß der Eigenschaften der Kalkerde 48
Kohlensaurer Kalk; Untersuchungen über den Unterschied des Kalkspaths und des Arragonits 49
Chlorcalcium 50
Salpetersaurer Kalk 50
Schwefelsaurer Kalk 51
Schwefelcalcium 52
Bittererde 52
Bekanntwerden des Bittersalzes 52
Bekanntwerden der magnesia alba 53
Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen 54
Alaunerde 55
Alaun; Frühere Kenntnisse über denselben 56
Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen 59
Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde 61
Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns 62
Pyrophor 64
Ultramarin 67
Zirkonerde, Yttererde, Beryllerde, Cererde, Thorerde . 67
Kieselerde 69
Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen 70
(Färbung des Glases; Reaumur's Porcellan); Vasa murrhina 70
Aufschließen; Gelatiniren 72
Uebergang der Kieselerde in eine lösliche Modification . . . 73
Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution . . . 73

Geschichte der einzelnen schweren Metalle 76

Titan 76
Tantal 77
Wolfram 77
Frühere Ansichten über Scheelit und Wolfram 78
Entdeckung des eigenthümlichen Metalls in ihnen 78
Molybdän 79
Frühere unbestimmte Bedeutung des Wortes Molybdän . . . 79
Entdeckung des Molybdänmetalls 79
Vanadin 80
Chrom 81
Uran 82
Mangan 82
Braunstein, Bekanntwerden und Benennung desselben 82
Ansichten über seine Zusammensetzung 84
Braunsteinmetall 85
Benennung desselben 85
Ueber die Wirkung des Braunsteins auf Glas 86
Ueber das Vorkommen des Mangans und die Trennung desselben vom Eisen 87
Schwefelsaures Manganoxydul 87
Oxyde des Mangans; mangansaures und übermangansaures Kali (mineralisches Chamäleon) 88

Seite
Arsenik 89
Erste Bekanntschaft mit den Schwefelverbindungen desselben und mit der arsenigen Säure 89
Ansichten uber die chemische Natur des (weißen) Arseniks . . 91
Bekanntwerden des metallischen Arseniks 91
Vorkommen des Arseniks 93
Kennzeichen desselben (Wirkung desselben auf Kupfer) 94
Arsenigsaure Salze; Arsenikſäure und ihre Verbindungen . . . 95
Verbindungen des Arseniks mit Schwefel; Chlorarsenik; Arsenikwasserstoff; Cadet's arsenikalische Flussigkeit 97
Benennungen der Arsenikverbindungen 98
Antimon 99
Schwefelantimon 100
Mineralkermes, Goldschwefel u. a. 102
Antimonmetall 104
Antimonoxyd 106
Antimonige Säure 107
Antimonsäure 108
Chlorantimon 108
Tellur 109
Wismuth 110
Erkenntniß desselben als eines besonderen Metalls 110
Wismuthoxyd; Wismuthsäure 112
Chlorwismuth; salpetersaures Wismuthoxyd 112
Zink 113
Frühere Kenntnisse und Ansichten über Galmei und Messing . . 113
Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls . . . 116
Löslichkeit des Zinks in Alkali 120
Genauere Unterscheidung des Galmei's 121
Zinkoxyd 121
Zinkvitriol 122
Schwefelzink; Chlorzink 123
Cadmium 124
Zinn 125
Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls; verschiedene Benennungen desselben 125
Verzinnen 128
Oxyde des Zinns 129
Schwefelzinn 130
Chlorzinn 130
Salpetersaures Zinn 131
Blei 131
Bleioxyd (Bleiglas, Bleiglasur) 131
Mennige 132
Braunes Bleioxyd 133
Schwefelblei 133
Nachweisung des Bleies; Weinverfälschung 133
Bleiweiß 135
Chlorblei; salpetersaures Bleioxyd 136
Leichtflüssiges Metall 137
Eisen 137
Reactionen und Vorkommen des Eisens 138
Ursachen der Kaltbruchigkeit und Rothbruchigkeit des Eisens . . 139
Stahl 140
Oxyde des Eisens; Eisensäure 143
Schwefeleisen; Eisenvitriol 146
Chloreisen; Eisensalmiak 149

Seite

Kobalt 150
Frühere Bedeutungen dieses Wortes 150
Färbung des Glases mit Kobalt; Zaffer 151
Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls . . 153
Kobaltsäure 154
Sympathetische Dinte 155
Nickel 157
Frühere Bedeutung dieses Wortes 157
Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls . . . 157
Vorkommen des Nickels im Meteoreisen 159
Anwendung des Nickels; Argentan oder Neusilber 159
Kupfer 159
Färbung des Glases durch Kupfer 161
Fällung des Kupfers durch Eisen 163
Färbung des Ammoniaks durch Kupfer 164
Oxyde des Kupfers 165
Ueber die Chrysocolla der Alten 166
Schwefelkupfer und schwefelsaures Kupferoxyd; schwefelsaures und Kupferoxyd-Ammoniak 168
Chlorkupfer; salpetersaures Kupferoxyd; arsenigsaures Kupferoxyd . . 171
Quecksilber 172
Bekanntwerden desselben 172
Ansichten über das Quecksilber als ein Element 173
Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben 174
Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers 177
Angebliche Fixirung des Quecksilbers; Gefrieren desselben . . . 179
Arzneiliche Anwendung der Quecksilberpräparate 179
Quecksilberoxyd 182
Quecksilberoxydul 183
Schwefelquecksilber 184
Schwefelsaures Quecksilberoxyd 188
Quecksilberchlorid 189
Quecksilberchlorür 192
Weißer Präcipitat; Alembrothsalz 194
Salpetersaures Quecksilber 195
Amalgame 195
Silber 198
Silbersalze, Reactionen derselben 199
Salpetersaures Silberoxyd 200
Schwefelsaures Silberoxyd 200
Chlorsilber 201
Reinigung der Salpetersäure durch Silber 201
Knallsilber 203
Ansichten über die Zusammensetzung des Rothgültigerzes 204
Gold 205
Scheidung von Gold und Silber 206
Vergoldung 208
Werthverhältniß zwischen Gold und Silber 208
Goldsolution; Reactionen derselben 208
Knallgold 210
Löslichkeit des Golds in Schwefelleber 216
Rubinglas und Goldpurpur 216
Oxyde des Golds 220
Platin 220
Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls 221

Seite
Bearbeitung des Platins 225
Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a. . . 226
Palladium 227
Rhodium 228
Iridium und Osmium 228

Beiträge zur Geschichte der organischen Chemie.

Ueber die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen 233

Einleitung 233
Unterscheidung der organischen und unorganischen Verbindungen 239
Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen 244
Aeltere Ansichten 244
Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile 246
Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper 247
Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen 248
Quantitative Analyse der organischen Verbindungen 249
Lavoisier's Analysen (1784—1789) 249
Th. v. Saussure's Analysen (1807) 257
Berthollet's Analysen (1810) 258
Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810) 258
Berzelius' Analysen (1814) 259
Th. v. Saussure's Analysen (1814) 260
Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse 261
Benutzung der stöchiometrischen Gesetze zur Controle der Elementaranalyse 262
Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen 263

Weingeist und die verschiedenen Aetherarten 273
Weingeist; Bekanntwerden desselben 273
Reinigungsmethoden 274
Prüfung seiner Stärke 277
Benennungen desselben 278
Eigenschaften desselben 281
Ansichten über seine Constitution 282
Gährung; Kenntnisse der Alten darüber 285
Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemisten und Jatrochemikern 286
Raymund Lull's, Petrus Bonus', Basilius Valentinus' u. A. Ansichten 286
Libavius' Ansichten; Unterscheidung der Fermentation und der Digestion 288
Beachtung des bei der Gährung sich entwickelnden Gases; van Helmont's Ansichten 289
Mayow's Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Gährung und Fäulniß 290
Unterscheidung der Fermentation und der Effervescenz; Sylvius de le Boë's Ansichten 290
N. Lemery's Ansichten 291
Becher's Ansichten 292

Seite

Aufstellung der Ansicht, daß die Gährung durch eine Uebertragung der Bewegung hervorgebracht werde 293
Willis' Ansichten 293
Stahl's Ansichten 294
Boerhave's Ansichten 295
Wiegleb's Meinung, daß der Alkohol in den gährungsfähigen Körpern präexistire 296
Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung; Lavoisier's Erklärung derselben 296
Spätere Ansichten über die Gährung 298
Aether; Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure . . . 299
Benennungen desselben 304
Darstellung desselben mittelst anderer Substanzen 305
Salpeteräther 306
Salzäther 309
Essigäther 310
Ameisenäther, Oxaläther und andere Aetherarten 311
Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten 312
Frühere Ansichten über die Constitution des Aethers 312
Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten 312
Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung 313
Hellot's Theorie derselben 315
Macquer's Theorie derselben 315
Wiegleb's, Scheele's, Hermbstädt's, Göttling's, B. Pelletier's u. A. Ansichten darüber 316
Fourcroy's und Vauquelin's Theorie der Aetherbildung . 317
Saussure's Ansichten darüber 318
Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols 319
Weinöl 321
Aetherschwefelsäure 324
Aldehyd 326

Holzgeist 329

Organische Säuren 331
Einleitung 331
Essigsäure 332
Methoden sie reiner darzustellen 333
Entstehung bei der trockenen Destillation organischer Substanzen 334
Ansichten über ihre Bildung und Constitution 335
Essigsaures Kupferoxyd 339
Essigsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd 340
Essigsaures Kali; essigsaures Ammoniak; essigsaures Natron . . 340
Essigsaures Bleioxyd 341
Aceton 342
Weinsteinsäure 347
Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein . . . 347
Entdeckung der Weinsteinsäure 349
Neutrales weinsteinsaures Kali; tartarus boraxatus; weinsteinsaures Natron-Kali 350
Weinsteinsaures Antimonoxyd-Kali 351
Brenzweinsäure 352
Traubensäure 353
Oxalsäure 353
Frühere Erfahrungen und Ansichten über das Sauerkleesalz . . 353

Seite
Entdeckung der Oxalsäure 354
Ansichten uber ihre Constitution 355
Zuckersäure 356
Schleimsäure; Brenzschleimsäure 356
Kampfersäure; Kampfer 357
Korksäure 358
Benzoësäure 359
Bernsteinsäure 361
Ameisensäure 362
Milchsäure 364
Citronensäure 365
Aepfelsäure 365
Gallussäure 366
Gerbesäure 368
Honigsteinsäure 368
Blausäure; Cyan 369
Entdeckung des Berlinerblaus 369
Fruhere Ansichten uber die Constitution desselben 370
Entdeckung des Blutlaugensalzes 372
Ansichten über das färbende Princip im Berlinerblau und im Blutlaugensalz 373
Entdeckung und Untersuchung der Blausäure 374
Entdeckung der Schwefelblausäure 377
Entdeckung des Cyans 378
Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen . . 378
(Harnsäure; Harnstoff) 380

Fett, Oel und daraus erhaltene Verbindungen 382

Frühere Kenntnisse über die Fette 382
Verseifung und Pflasterbildung 382
Fruhere Ansichten über die Constitution der Seife und des Fetts 384
Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte 384
Unterscheidung der verschiedenen Fettarten 385
Entdeckung des Glycerins 386
Chevreul's Untersuchungen uber die Fette 387
Ueber einige Eigenschaften der Seife und des Oels 389
Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel 389
Fettsäure 390
Flüchtige Oele 391
Darstellung (des Terpenthinöls, des flüchtigen Thieröls u. a.) . 391
Ansichten uber den spiritus rector 394
Stearopten aus ätherischen Oelen 394
Künstlicher Kampfer und künstlicher Moschus 395
Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren 395

Farbstoffe 397

Fruheste Kenntnisse daruber 397
Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen . . . 397
Theoretische Ansichten über das Färben 399
Indigo 400
Picrinsalpetersäure 402

Zucker; Stärkmehl 403

Rohrzucker 403
Milchzucker 405

Seite
Traubenzucker 405
Schleimzucker 405
Stärkmehl 406
Alcaloide 407
Verbesserungen und Zusätze 412

Register.

Namenregister 417
Sachregister 434

Geſchichte

der

Alkalien, Erden und Metalle.

Geschichte der einzelnen Alkalien.

In dem dritten Theile, Seite 23 bis 61, wurden bereits die wichtigsten Angaben darüber mitgetheilt, welche Ansichten über die fixen Alkalien im Allgemeinen den jetzigen vorausgingen. Nachzutragen ist jetzt noch, wie sich die Kenntniß jedes einzelnen fixen Alkali's und seiner wichtigsten Verbindungen, sofern darüber nicht schon in dem Vorhergehenden gehandelt wurde, ausbildete.

Kali. Kohlens. Kali.

Die Erkenntniß des Kaliums und seiner Verbindungen leitete sich aus den Versuchen über das kohlensaure Kali ab; über die frühesten Wahrnehmungen hinsichtlich des letzteren haben wir hier zuerst zu berichten.

Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Bei den Israeliten scheint die Asche als ein Reinigungsmittel angewandt worden zu sein, ohne daß indeß die Kenntniß einer besonderen, in der Auflösung der Asche mit Wasser enthaltenen, Substanz für jene Zeit bestimmt nachgewiesen werden kann. Eine Kenntniß unreiner Pottasche findet sich zuerst bei den Griechen ausgesprochen. Aristoteles, wo er in seinen meteorologischen Schriften die verschiedenen Arten von Wassern bespricht, theilt, ehe er zu dem Gehalte der Quellen an Salz übergeht, Folgendes mit: *Τοιοῦτον δ'ἕτερον γίνεται καὶ ἐν Ὀμβρικοῖς· ἔστι γάρ τις τόπος ἐν ᾧ πεφύκασι κάλαμος καὶ σχοῖνος. Τούτον οὖν κατακαίουσι, καὶ τὴν τέφραν ἐμβάλλοντες εἰς ὕδωρ ἀφέψουσιν ὅταν δὲ λίπωσι τι τοῦ ὕδατος, τοῦτο ψυχθὲν, ἁλῶν γίνεται πλῆθος.* (Anderes in der Art hat auch Statt bei den Umbriern [in Mittelitalien]; denn es ist ein Ort, wo Rohr und Binsen wachsen.

Kohlens. Kali. Kenntnisse der Alten über seine Bereitung und Anwendung.

Diese verbrennen sie, werfen die Asche in Wasser, und kochen ein, bis sie noch etwas von dem Wasser zurückgelassen haben, dieses erkaltet wird eine Menge Salz.)

Bei Dioskorides wird die aus Holzasche auszulaugende Substanz nur als Auflösung in Wasser beschrieben; er erwähnt nicht ihrer Darstellung in fester Gestalt. Die darauf bezüglichen Stellen finden sich bei ihm, da wo er von den arzneilichen Wirkungen der Pflanzen handelt. *Γίνεται δὲ καὶ κονία ἀγρίας συκῆς καὶ ἡμέρου, καέντων τῶν κλάδων, ἐκ τῆς τέφρας· πολύβροχον δὲ αὐτὴν δεῖ ποιεῖν καὶ παλαιοῦν. — — Παρέχουσι δὲ τὰ αὐτὰ καὶ αἱ λοιπαὶ κονίαι, μάλιστα δὲ ἡ δρυΐνη.* (Es entsteht auch Lauge aus dem wilden Feigenbaum und aus dem zahmen, nach Verbrennung der Zweige, aus der Asche; man muß sie aber stark und lange benetzen. — — Die gleichen Eigenschaften haben auch die übrigen Laugen, besonders die aus Eichen gemachte.) Nachdem Dioskorides später das *νίτρον* (siehe unten die Geschichte des Natrons) abgehandelt hat, und zu einigen diesem verwandten Stoffen übergeht, spricht er auch von der Asche des Weinstockes, und daß auch aus dieser eine Lauge gemacht werde. Eben daselbst erwähnt er auch des Productes, welches durch Verbrennung des Weinsteins erhalten wird, denn dieser ist ohne Zweifel hier unter *τρὺξ οἴνου* zu verstehen. Ueber Zubereitung, Eigenschaften und Aufbewahrung sagt er Folgendes: *Τρύγα δὲ παραληπτέον μάλιστα μὲν τὴν ἀπὸ οἴνου παλαιοῦ ἰταλικοῦ· εἰ δὲ μή, ἀπὸ ἄλλου ὁμοίου· καυστέον δὲ προεξηραμένην ἐπιμελῶς. —— Σημεῖον δὲ τῆς δεούσης καύσεως ἡγητέον τὸ λευκὸν ἢ ἀερόχρουν τοῦ χρώματος· καὶ τό προσενεχθεῖσαν τῇ γλώσσῃ, οἱονεὶ φλέγειν αὐτήν. — — Χρηστέον δὲ τῇ τρύγι προσφάτῳ οὔσῃ· ταχὺ γὰρ διαπνεῖται· ὅθεν οὐδὲ ἀσκέπαστον, οὐδὲ χωρὶς ἄγγους αὐτὴν ἀποθετέον.* (Der Weinstein ist besonders von altem italischen Wein zu nehmen, wo nicht, von anderem ähnlichen; er ist zu verbrennen, wenn er vorher sorgfältig getrocknet ist. — Das Zeichen einer richtigen Verbrennung ist, daß er eine weiße oder luftfarbige Farbe bekommt, und auf die Zunge gebracht sie gleichsam brenne. —— Zu gebrauchen aber ist der Weinstein frisch, denn schnell verdunstet er; weshalb er weder unbedeckt, noch außerhalb eines Gefäßes aufzubewahren ist.) — So viel wußten die Griechen von dem kohlensauren Kali; das aus Weinstein bereitete wird mit dem aus Asche erhaltenen nicht als iden-

tiſch betrachtet; daß es eine Veränderung an der Luft erleidet, wird beobachtet, aber ſchlecht bezeichnet.

Kohlenſ. Kali. Kenntniſſe der Alten über ſeine Bereitung und Anwendung.

Die gleiche Bereitung des vegetabiliſchen Laugenſalzes, wie ſie Ariſtoteles mittheilt, findet ſich bei den römiſchen Schriftſtellern beſchrieben. Bei ihnen gilt die Soda (nitrum) als der eigentliche Anhaltspunkt zu der Betrachtung alkaliſcher Subſtanzen, und die Pottaſche wurde davon nicht unterſchieden; dieſe letztere wurde zu Plinius' Zeit wenig dargeſtellt, während früher ſie ſtatt Soda verkauft worden war; Plinius ſelbſt hielt die Bereitung der Pottaſche (aus Eichenholz) für eine Verfertigung künſtlicher Soda; die erſtere zeichnete ſich durch ihre ſchmutzige Farbe aus. Minus (nitri fit) etiam in Thracia juxta Philippos, sordidum terra, quod appellant agrium (ἄγριον ſo viel als sylvestre). Nam quercu cremata nunquam multum factitatum est, et jam pridem in totum omissum. Uebrigens wußte man damals, daß die Holzaſche einen ähnlichen Stoff einſchließt wie die Aſche des Weinſteins, daß beide der Soda ähnlich ſind. Von dem gebrannten (ſehr unreinen) Weinſtein ſagt Plinius: Faex vini siccata recipit ignes, ac sine alimento per se flagrat. Cinis ejus nitri naturam habet, easdemque vires. Und von der Eichenholzaſche: Cremati roboris cinerem nitrosum esse certum est.

Den Begriff einer alkaliſchen Lauge bezeichneten die Römer und die Griechen gerade ſo, wie die Aſche ſelbſt. *Κονία* heißt Aſche und Lauge; lixivium kommt von lix, Aſche, und wird noch von Plinius als mit dem letzteren Worte gleichbedeutend gebraucht; Columella verſteht aber unter dem erſteren ſchon das mit Aſche behandelte und durchgeſeihte Waſſer, die eigentliche Lauge.

Das vegetabiliſche Alkali wurde bei den Römern vorzüglich in der Arzneikunſt angewandt, außerdem noch beſonders zur Seifenbereitung. Varro berichtet, daß einige Völkerſchaften, welche an dem Rheine wohnten, aus Mangel an Salz ſich der Holzaſche als Zuthat zu den Speiſen bedienten. Dieſer Zuſtand findet ſich noch jetzt bei einigen wilden Volksſtämmen in Braſilien wieder, welche gleichfalls nach v. Martius ſtatt des Kochſalzes eine unreine Pottaſche anwenden.

Den arabiſchen Chemikern war die Bereitung des vegetabiliſchen Alkali's aus Weinſtein und aus Holzaſche gleichfalls bekannt. Geber giebt in ſeiner Schrift de investigatione magisterii die Vorſchrift: Sal tartari fit ex faecibus vini calcinatis, vel ex tartaro calcinato, dissoluto

Spätere Bereitungsmethoden und Anſichten.

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

et congelato: et est praeparatum. Ebenso verfuhren die abendländischen Chemiker des 13. Jahrhunderts. Raymund Lull beginnt seine Experimenta damit, daß er den Weinstein durch Brennen zubereiten lehrt. Er schreibt vor, den Weinstein von rothem oder weißem Wein zu waschen, ihn in einer Retorte zu erhitzen, den Rückstand in einem irdenen, nicht glasirten, Gefäße zu brennen, wozu man einen Reverberir- oder Glasofen anwenden müsse, den weißgebrannten Rückstand aufzulösen, durch ein feines leinenes Tuch zu filtriren, wieder zur Trockne abzudampfen, und mit dem Auflösen, Filtriren und Abdampfen fortzufahren, bis die Lösung auf dem Filter keine erdigen Stoffe mehr hinterlasse. Er lehrt auch in seinem Tractat de lapide et oleo philosophorum den Rückstand, der bei der Destillation des Weins bleibt, brennen, aber warnt, statt dessen Weinhefen und Rebenholz anzuwenden, welches nur nach der Meinung Unwissender durch Verbrennung ein gleiches Product gebe. Auch aus Pflanzenasche lehrt er in seinen Experimentis das sal vegetabile darstellen; man soll die Asche mit Wasser, das mit etwas Essig angesäuert ist, ausziehen, abdampfen und den Rückstand verbrennen. Aber die Substanzen, welche sich aus allen diesen Operationen ergeben, hält er für durchaus verschieden; von dem in dem letzten Proceß erhaltenen Körper glaubt er z. B., daß er noch die Eigenschaften des Essigs, womit das Wasser zu seiner Ausziehung angesäuert war, habe (virtutem et acetositatem ipsius aquae accepit et secum retinuit). Diese Ansicht erhielt sich sehr lange, daß die auf verschiedene Weise bereiteten Arten von vegetabilischem Alkali verschieden seien; Basilius Valentinus erkennt z. B. zwar in allen etwas Gemeinsames an, schreibt aber doch jedem einzelnen auch noch eine besondere Wirksamkeit zu. In seiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weisen« sagt er: »Dreierlei Art des Saltzes wird gefunden. Das erste Saltz steckt im Rebenholz; so das zu Aschen gebrannt, und danach eine Lauge davon gemacht, daß sein Saltz ausgezogen wird, und coagulirt, das ist das erste Saltz. Das andere Saltz wird im Tartaro gefunden, so derselbe auch geäschert wird; darnach zeuch ihm sein Saltz aus, resolvirs und coagulirs zu etlichen Malen, bis es genugsam clarificirt worden. Das dritte Saltz ist dieses, da der Wein destillirt wird, so läßt er Feces dahinten; die zu Pulver gebrannt, so kann man mit warmem Wasser auch sein Saltz ausziehen. Und hat gleichwohl ein jedes Saltz seine sonderliche Eigenschafft und efficaciam, im Centro

aber stehen sie in einer Concordanz, denn sie kommen alle aus einer Wurtzel.« Kohlens Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

Uebrigens bemerkte man schon früh, daß die verschiedenen Theile eines Gewächses ungleich viel Asche und Salz geben, und daß faules Holz mehr giebt, als frisches. Schon Albertus Magnus im 13. Jahrhundert schrieb zur Bereitung der Aetzlauge vor, Asche von faulem Eichenholz zu nehmen (vergl. unten über die Darstellung des Aetzkali's). Palissy, in der zweiten Hälfte des 16. Jahrhunderts, sagt in seinem Traité des sels divers et du sel commun ausdrücklich, daß die Rinde an alkalischem Salz reicher sei, als das innere Holz, und Kunkel drückt sich in seiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) ganz bestimmt aus: »Wenn ein Pfund faul Holz oder verwesetes Kraut verbrannt wird, so giebt solches mehr Alkali, als fünf Pfund frisch Holz«. Daß aber auch viele Chemiker diese Wahrheiten nicht erkannten, sondern im Gegentheil aus der Beobachtung, daß (unter Zufluß von Wasser) gefaultes Holz weniger Alkali giebt, auf eine Erzeugung des Alkali's durch das Feuer schlossen, haben wir in der Geschichte der Ansichten über die Entstehung der Alkalien (Theil III. Seite 42 ff.) gesehen.

Die Bereitung des vegetabilischen Alkali's durch Verpuffen des Weinsteins mit Salpeter findet sich schon im 16. Jahrhundert. Libavius giebt in seiner Alchymia (1595) unter mehreren Vorschriften, den Liquorem tartari zu bereiten, auch folgende: Tartari libra, salis nitri selibra pulverata in olla vel testa vitrata super prunis locentur, donec incipiant crepare; semoveantur et agitentur, versenturque crebro, donec satis albeant. Dann soll man die Mischung anfeuchten und zerfließen lassen; liquor effluit, qui sane compositus est. — Die Darstellung durch Erhitzen von Salpeter mit Kohle lehrte Glauber. Er beschreibt die Operation in dem zweiten Theil seiner Furni novi philosophici (1648): »Wenn man guten geläuterten Salpeter mit guten Kohlen destilliret, so verbrennet sich der Egyptische Sonnenvogel. Seine verbrannte Asche ist aber einem calcinirten Tartaro gleich«. Er nannte die so erhaltene Substanz nitrum fixum, und ob er gleich sie dem Weinsteinsalz verglich, schrieb er ihr doch eine Menge besonderer und wunderbarer Eigenschaften zu. Keine Beachtung fand Boyle's in mehreren seiner Schriften deutlich ausgesprochene Ansicht, daß zwischen dem Nitrum fixum, dem Weinsteinsalz, der gewöhnlichen Pottasche und dem aus Kräuter- und

Kohlens. Kali. Spätere Bereitungsmethoden und Ansichten.

Holzasche zu ziehenden Salz kein wesentlicher Unterschied stattfinde. Die Meinung, daß jedes verschieden bereitete Laugensalz der Art wirklich verschiedene Eigenschaften habe, wurde besonders noch durch Tachenius' Autorität bestärkt, nach welchem sogar die aus verschiedenen Pflanzen nach der Verbrennung ausgezogenen vegetabilischen Salze in ihren medicinischen Wirkungen ganz verschieden sein sollten. Was er hierüber in seinem Hippocrates chymicus (1666) mittheilte, wurde bald allgemein geglaubt, und namentlich seine Methode in viele Pharmakopöen aufgenommen, die verschiedenen Pflanzensalze in der Art zu bereiten, daß man die Vegetabilien nicht rasch verbrennen, sondern in einem unvollständig verschlossenen Gefäße ohne Flamme verkohlen ließ. Die aus einem solchen Rückstande ausgelaugten Salze hießen Salia Tacheniana. Kunkel bestritt (in seinen »Anmerkungen von den fixen und flüchtigen Salzen«, 1676, und den »Anmerkungen von denen principiis chymicis«, 1677) diese falschen Meinungen zuerst nachdrücklich, und bewies, daß durch das Einäschern der Pflanzen die Eigenthümlichkeit derselben gänzlich zerstört werde, und das aus der Asche zu ziehende Salz stets unter sich und mit Weinsteinsalz übereinstimme, namentlich in Beziehung auf die Verbindungen mit Säuren; man erhalte stets denselben Tartarus vitriolatus, möge man nun Weinsteinsalz oder irgend eine Art Pottasche mit Schwefelsäure verbinden.

Benennungen.

Mit dieser Beweisführung fielen die bisher unter so vielen verschiedenen Namen bezeichneten Arten von kohlensaurem Kali unter den Begriff Einer Substanz zusammen; während bisher das sal tartari (kohlensaures Kali aus Weinstein), das sal vegetabile oder die cineres clavellati (die eigentliche Pottasche), das nitrum fixum oder alcalisatum (aus Salpeter mit Kohle, seiner schnellen Darstellung wegen auch alcali extemporaneum benannt), und viele andere unterschieden worden waren, begann man im Anfange des 18. Jahrhunderts, sich im Allgemeinen für alle diese des Ausdrucks alcali fixum zu bedienen. Dieser Namen wurde unzureichend, nachdem man das Natron als eine eigenthümliche Art feuerbeständigen Laugensalzes erkannt hatte; seit 1759, wo Marggraf das Natron als mineralisches Laugensalz unterschied, benannte man das Kali ausschließlich als vegetabilisches. Daß dieses letztere indeß nicht lediglich in dem Pflanzenreiche vorkommt, zeigte zuerst Klaproth 1797, welcher es damals in dem Leucit, und nachher in noch mehreren anderen Mineralien nachwies. (Hinsichtlich der früheren Beobachtungen, welche

Vorkommen.

auf eine Anwesenheit des Kali's in dem Mineralreiche hätten schließen lassen können, vergl. bei Alaun; hinsichtlich der späteren Benennungen des Kali's vergl. bei Natron.)

Doppelt kohlensaures Kali.

Das zweifach kohlensaure Kali stellte zuerst Fr. A. Cartheuser dar; er beschrieb 1757 in den Schriften der Erfurter Academie eine Methode, das Gewächslaugensalz in krystallinische Form zu bringen; wenn man kohlensaures Ammoniak darüber abdestillire, gebe der noch wässerige Rückstand Krystalle. Diese waren das zweifach kohlensaure Kali, dessen wahre Natur Cartheuser indeß noch nicht kannte. Nachdem Black die Constitution der milden Alkalien dargethan, und G. F. Rouelle gezeigt hatte, daß sich eine Basis in mehreren Verhältnissen mit einer Säure verbinden kann, stellte Cavendish das zweifach kohlensaure Kali durch Sättigen einer Auflösung von Pottasche mit Kohlensäure dar; diese Methode der Darstellung wurde bekannter, als Bergman 1774 sie nochmals beschrieb. Berthollet, welcher sich mit der Untersuchung des zweifach kohlensauren Kali's beschäftigte, und ihm den Namen neutrales kohlensaures Kali gab, kam auf Cartheuser's Methode zurück, welche er zu verbessern glaubte, indem er den Rückstand von der Destillation der Pottasche mit mildem flüchtigen Laugensalz zur Trockne abzudampfen, wieder aufzulösen und krystallisiren zu lassen vorschrieb. — In der Entdeckung des zweifach kohlensauren Kali's fand auch die Erscheinung Erklärung, auf welche schon Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) aufmerksam gemacht hatte: daß Essigsäure, allmälig zu kohlensaurem Kali gegossen, erst dann Brausen hervorbringt, wenn schon beträchtlich viel von der Säure zugesetzt worden ist.

Kali.

Es wurde schon im III. Theile (Seite 27 ff.) weitläufiger besprochen, als in welchem Verhältniß zu einander stehend man lange die kohlensauren und die ätzenden Alkalien betrachtete. Hier haben wir nur noch einige auf die Geschichte des kaustischen Kali's specielleren Bezug habende Angaben nachzutragen.

In den älteren Schriftstellern werden keine bestimmte Vorschriften darüber gegeben, wie die Lauge von Holzasche durch Behandlung mit gebranntem Kalk ätzender gemacht werde; doch wurde ein solches Verfahren wahrscheinlich angewandt, da seine Ausführung sich in Beziehung auf die Aetzendmachung der Soda (vergl. S. 26) nachweisen läßt, und zudem von

Kali. Galenus über den Gebrauch des Kalkes mit der Aſche bei der Seifenbereitung berichtet wird. Paulus Aegineta (ein griechiſcher Arzt, den Beinamen von ſeinem Vaterlande, der Inſel Aegina, führend, welcher in der Mitte des 7. Jahrhunderts ſieben Bücher über Arzneiwiſſenſchaft ſchrieb) drückt ſich beſtimmter aus: *Κονία, τό οἷον περίπλυμα τῆς τέφρας ὀνομάζεται· εἰ δὲ προσλάβοι καὶ τιτάνου ἡ τέφρα, καυστικὴν ἐργάζεται τὴν κονίαν.* (Lauge, ſo wird das Waſchwaſſer von der Aſche genannt. Wenn aber die Aſche von dem Kalk an ſich gezogen hat, ſo giebt ſie kauſtiſche Lauge.) Bei den Arabern finden ſich indeß zuerſt ausführliche Vorſchriften gegeben, wie man Pflanzenalkalien ätzend machen ſoll. In ſeiner Schrift de investigatione magisterii ſagt Geber: Sal Alkali apud aliquos sic praeparatur: Accipiunt cineris clavellati pondera quinque vel duo, calcis vivae pondus unum, et trahunt totum lixivium, et distillant (durch ein Filter) et congelant (bringen es in feſte Form), et hoc reiterant semel, et est praeparatum. In dieſer Weiſe bereiteten auch die abendländiſchen Chemiker das Aetzkali, nur daß einige von ihnen gleich bei dem Auslaugen der Aſche Aetzkalk zuſetzten, wofür ſich ſchon bei Albertus Magnus eine Vorſchrift findet. Dieſe giebt er in ſeiner Schrift compositum de compositis wie folgt: Recipe cineres quercus putridae in magna quantitate, et contere minutissime, et accipe sextam partem de calce viva, et misce simul, et pone pannum spissum super tinam, et desuper pone cinerem cum calce mistum, et funde desuper aquam ferventem, et cola in lixivium. — — Habita autem tota aqua, mitte residere in eodem vase usque mane, et distilla per filtrum; tum decoque eam in caldario donec tota aqua evanescat et non det fumum; tum permitte infrigidari, et erit lapis durus quod dicitur alcali. Basilius Valentinus war damit bekannt, daß der Weingeiſt das Weinſteinſalz nach vorgängiger Behandlung mit Aetzkalk auflöſt; wenigſtens kann ich folgender Stelle aus ſeiner »Wiederholung vom großen Stein der uralten Weiſen« keinen anderen Sinn unterlegen: »Der lebendige Kalk wird geſtärkt, feuriger und hitziger gemacht durch den reinen, unverfälſchten Weingeiſt, welcher öfter von neuem darauf gegoſſen und wieder abgezogen wird; darnach das weiße Salz vom Tartaro darunter gerieben, ſammt ſeinem Zuſchlage, welcher doch todt und für ſich nichts halten muß, ſo bekommſt du einen ſehr hölliſchen Geiſt, dahinter viel Kunſt verborgen und begraben liegt«. Auf die Unlöslichkeit

des kohlensauren Kali's in Weingeist gründete Berthollet 1783 die Darstellung des reineren Aetzkali's, der sogenannten Potasse à l'alcool. Kali.

Daß sich salpetersaures Kali in der Hitze zu Kali brennt, zeigte zuerst van Helmont an: Sal petrae, clauso liquatum vase, acidum liquorem pro parte dat aqueum, pro altera vero parte in fixum alcali mutatur.

Daß das ätzende Kali Krystallgestalt annehmen könne, wurde lange für unmöglich gehalten; seine Krystallisation beobachtete zuerst Berthollet (1783), zunächst nach ihm beschrieb sie Lowitz (1796). Daß diese Krystalle Wasser enthalten, wußte man damals, aber lange glaubte man irrthümlich, das im glühenden Fluß geschmolzene Kali sei wasserfrei, bis durch die Entdeckung des Kalimetalls die Darstellung des wasserfreien Oxyds veranlaßt wurde, wo man denn den Wassergehalt des geschmolzenen Aetzkali's genauer bestimmte. Es ist hier der Ort, das Nähere über die Metallisirung des Kali's anzugeben.

Ich habe im III. Theile (S. 56 — 60) angeführt, welcher Art die früheren Ansichten über die Constitution des Kali's waren; wir sahen dort, wie die richtige Vermuthung aus Lavoisier's Zeit, die Alkalien und die Erden möchten Metalloxyde sein, später hintangesetzt wurde, und wie man dafür die gewagtesten Behauptungen über einen Gehalt der ersteren an Stickstoff oder Wasserstoff aufstellte. Wenige Chemiker nur dachten um das Ende des vorigen Jahrhunderts daran, ob eine Desoxydirung der Alkalien möglich wäre, und besonders trug dazu bei, daß Ruprecht's und Tondy's Versuche über die Metallisirung der Erden (vergl. S. 57 f. des III. Theils) sich zuletzt als ganz falsch erwiesen hatten; nicht weiter verfolgt wurde Lampadius' Bemerkung (1800), daß bei dem Eintragen von reiner Kohle in schmelzende Alkalien ein lebhaftes Geräusch und eine Lichtentwicklung entstehe, was ihn vermuthen ließ, daß hier eine Desoxydation der Alkalien und ein Wiederzurückgehen derselben in ihren vorigen Zustand statthabe. — Erst durch Humphry Davy wurde 1807 die Reduction der Alkalien ausgeführt, und die Constitution dieser Körper außer Zweifel gesetzt. Kalium.

In der berühmten Vorlesung, welche H. Davy über die chemischen Wirkungen der Elektricität (vergl. Theil II, S. 333 f.) im November 1806 vor der Royal Society zu London hielt, sprach er bereits aus, daß Entdeckung.

Kalium. Entdeckung.

die ungemeine Kraft der galvanischen Elektricität, als Zersetzungsmittel zu dienen, wohl zur Kenntniß der wahren Elemente der Körper hinführen müsse, und daß man dadurch Substanzen in ihre weiteren Bestandtheile zerlegen könne, welche sich für die gewöhnlichen chemischen Mittel als unzerlegbar zeigen. Diesen Ansichten gemäß stellte er im Laufe des Jahres 1807 Versuche an über die Einwirkung der galvanischen Elektricität auf die Alkalien, und die erste Mittheilung über seine Resultate machte er in zwei Vorlesungen, welche er am 12. und 19. November 1807 vor der Royal Society hielt.

Davy versuchte zuerst, die Alkalien in der Weise zu zersetzen, daß er auf ihre gesättigten Auflösungen in Wasser die galvanische Elektricität einwirken ließ. Unter diesen Umständen wurde indeß nur das Wasser zersetzt. Er brachte hierauf in glühendem Flusse schmelzendes Kali in den Kreis der galvanischen Batterie; er bemerkte, daß da, wo der negative Pol des Apparates das geschmolzene Kali berührte, eine starke Verbrennungserscheinung dauernd statthatte, gleichsam als ob hier eine sehr verbrennliche Substanz fortwährend aus dem Kali ausgeschieden werde.

Man glaubte damals noch allgemein, glühend geschmolzenes Aetzkali enthalte keine fremdartige Substanz, namentlich kein Wasser; in dieser Meinung schloß Davy, die verbrennliche Substanz, welche sich in dem letzten Versuche entwickelte, könne nur aus dem Kali herstammen. Er suchte nun diese verbrennliche Substanz zu isoliren, allein lange ohne Erfolg. Trocknes festes Aetzkali zeigte sich als Nichtleiter der Elektricität, und wenn er geschmolzenes anwandte, so verbrannte die gesuchte Substanz gleich bei ihrer Abscheidung. Endlich versuchte er schwach befeuchtetes Aetzkali anzuwenden, und darauf die Elektricität gleichzeitig als Schmelzungs- und als Zersetzungsmittel einwirken zu lassen, und nun nahm er an dem negativen Polardraht das Entstehen kleiner Kügelchen von vollkommenem Metallglanze wahr. — Gleiche Resultate gab ihm Aetznatron unter denselben Umständen. Mit den so erhaltenen Alkalimetallen stellte Davy seine ersten Versuche an, über welche wir gleich nachher genauer berichten wollen, wenn wir zuvor die nöthigen Angaben über die Bereitung dieser Substanzen vollständiger mitgetheilt haben; als das beste Mittel, dieselben aufzubewahren, befand Davy die rectificirte Naphtha (Steinöl).

Die Resultate, welche Davy in den genannten zwei Vorlesungen

(November 1807) mittheilte, wurden erst in der Mitte des Jahres 1808 dem größeren wissenschaftlichen Publikum genauer bekannt. Kurze Privatnachrichten verbreiteten Anfangs December nach Deutschland und Frankreich die Neuigkeit, daß es jenem Gelehrten gelungen sei, aus den fixen Alkalien metallische Körper auf galvanischem Wege darzustellen. Die bisher stets mißlungenen Versuche einer Zerlegung der Alkalien, und Davy's wohlbegründeter Ruf als eines sehr sicheren Forschers gaben diesem Gegenstande ein ungemeines Interesse, aus unseren Zeiten etwa dem bei Daguerre's Entdeckung rege gewordenen vergleichbar; die naturwissenschaftlichen wie die politischen Zeitungen sammelten eifrig jede Nachricht darüber, die Naturforscher des Continents beeilten sich, Davy's Versuche zu wiederholen. In Deutschland geschah dies zuerst durch Erman und Simon zu Berlin, und durch Jacquin den jüngeren, Schreibers, Tihavsky und Bremser zu Wien im Januar 1808, zu derselben Zeit durch Gay-Lussac und Thénard in Paris, denen bald viele Andere sich anreiheten. Alle diese bestätigten, daß unter der Einwirkung starker galvalnischer Apparate aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen entstehen. Die geringe Menge, in welcher die letzteren Körper auf diesem Wege erhalten werden, ließ indeß bald nach Methoden forschen, auf andere Weise, als durch die galvanische Elektricität, sie zu gewinnen. Gay-Lussac und Thénard zeigten anfangs März 1808 dem Nationalinstitut an, daß es ihnen gelungen sei, die Alkalimetalle durch rein chemische Mittel darzustellen, nämlich durch Zersetzung des Aetzkali's mittelst Eisens. Eine genauere Beschreibung ihres Verfahrens veröffentlichten sie im Mai 1808. Nach den unvollkommenen Angaben, welche darüber vorlagen, wurden in der Zwischenzeit von vielen Chemikern Versuche angestellt, die indeß keine befriedigenden Resultate gaben. Es hatte dies zur Folge, daß man auch mittelst anderer Substanzen, als durch Eisen, die Verwandlung der Alkalien in Metalle auf rein chemischem Wege zu bewerkstelligen suchte. Die Anwendung von Kohle war zwar von Gay-Lussac und Thénard bei ihren ersten Mittheilungen (März 1808) verworfen worden, weil man bei ihr nur eine schwarze Masse erhalte, welche, in Wasser geworfen, sich entzünde, und auch später noch, weil die zu gewinnenden Producte Kohle enthalten würden. Doch theilte Curaudau schon im April 1808 dem Nationalinstitut zu Paris mit, daß aus einer Mischung von kohlensaurem Alkali mit Kohle und etwas Leinöl in starker Hitze sich

Kalium. Entdeckung.

Kalium. Entdeckung.

Alkalimetall entwickle. Seine Versuche wurden vielfach wiederholt und bestätigt gefunden, doch zeigte sein Verfahren sich wenig ergiebig. Curaudau erhitzte das Gemenge in eisernen Röhren, und ließ das sich entwickelnde Alkalimetall an eisernen Stäben, die er in die Röhren brachte, sich condensiren. Trommsdorff und Bucholz wandten eiserne Retorten an, erhitzten darin das ätzende Alkali mit Kohle und Eisen, und sammelten das sich entwickelnde Metall in einer mit Steinöl gefüllten Vorlage. Die Verbesserungen, welche später noch an der Darstellung der Alkalimetalle angebracht wurden, können wir hier unmöglich aufzählen.

Daß Antimon und andere Metalle, mit alkalischem Flusse reducirt, sich mit einer kleinen Menge Alkalimetalls legiren, weshalb sie, in Wasser geworfen, Wasserstoffgas entwickeln, entdeckte Vauquelin 1818. Doch hatte schon C. J. Geoffroy 1736 bei dem aus Spießglaskalk und schwarzer Seife reducirten Antimon das Aufbrausen in Wasser bemerkt, und daß auf diese Art ein wahrer Pyrophor dargestellt werden könne.

Während von Anfang an über die Richtigkeit von Davy's Entdeckung, daß aus den fixen Alkalien metallähnliche Substanzen erhalten werden können, kein Zweifel war, herrschte größere Unsicherheit einige Zeit hindurch darüber, ob diese Substanzen als desoxygenirte oder als hydrogenirte Alkalien zu betrachten seien.

Ansichten über seine Constitution.

In seinen ersten Vorlesungen (November 1807) über die Zersetzung der Alkalien stellte Davy schon die Ansicht auf, daß die ätzenden Alkalien die Oxyde darstellbarer Metalle seien. (Dieser Ansicht gemäß schlug Davy schon damals für die letzteren als unzerlegbare Körper die Namen Potassium und Sodium vor; Gilbert gab diese im Deutschen durch Kalium und Natronium wieder; statt des letzteren Wortes bediente sich zuerst Berzelius 1811 der kürzeren Bezeichnung Natrium.) Er gründete diese Ansicht darauf, daß ätzendes Alkali, wenn es nur so viel Feuchtigkeit enthalte, als nöthig sei, um es die Elektricität leitend zu machen, in dem Strome der galvanischen Säule geradezu in Metall und Sauerstoff zerfalle; ferner darauf, daß das Alkalimetall in Sauerstoff unter Absorption dieses letzteren, und ohne etwas abzuscheiden, sich in ätzendes Alkali verwandle. Metallische Eigenschaften zeigen die Substanzen aus den Alkalien nach ihm, was Farbe und Glanz, was Leitungsfähigkeit für Elektricität und Wärme und was Legirbarkeit mit anderen Metallen betrifft. — Die Eigenschaften der Metalle von Kali und Natron bestimmte

Davy mit Sorgfalt, und daß schon die meisten seiner ersten Angaben darüber sich stets als sehr annähernd richtig erwiesen, ist um so mehr zu bewundern, da er, bei der geringen Ausbeute an Alkalimetallen auf galvanischem Wege, nur mit fast unglaublich kleinen Gewichtsmengen dieser Substanzen arbeiten konnte. (Das specif. Gewicht des Kaliums annähernd zu bestimmen, gelang ihm z. B. wegen Mangels an Material nur so, daß er das Gewicht eines Kaliumkügelchens mit dem eines anscheinend gleich großen Quecksilberkügelchens verglich, und in diesen Versuchen wog das Kaliumkügelchen höchstens 0,03 Centigramm etwa.) Besonders hob er noch die Zersetzung des Wassers durch das Kalium unter Feuererscheinung hervor. Das Mischungsverhältniß des Kali's bestimmte Davy zu 6 Kalimetall auf 1 (richtig ist 4,9 : 1), das des Natrons zu 7 Natronmetall auf 2 Sauerstoff (richtig ist 5,8 : 2).

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

Vollständig lag diese Mittheilung Davy's erst nach der Mitte des Jahres 1808 den Chemikern des Continents vor; zu Ende des Jahres 1807 waren nur einzelne Resultate und die besonders merkwürdig scheinenden Eigenschaften der Alkalimetalle (daß Kalium im Wasser eine Feuererscheinung giebt, und daß es ein specifisches Gewicht von 0,6 haben solle) bekannt. Dessenungeachtet nahmen im ersten Augenblick alle Chemiker Davy's Ansicht an; und auch Thénard und Gay-Lussac sprachen sich damals dahin aus, daß man von nun an die Alkalien als aus Metall und Sauerstoff zusammengesetzt anzusehen habe. Noch im Januar 1808 äußerten dieselben indeß, durch Davy's Entdeckung werde die Annahme, die Alkalien seien einfache Körper, keineswegs geradezu umgestoßen, und bald darauf äußerten sie, daß man die Alkalimetalle auch als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff, und den Wasserstoff, den sie mit Wasser entwickeln, als nicht aus dem Wasser, sondern aus dem Metall abgeschieden betrachten könne. Davy selbst hatte bei Gelegenheit seiner Vorlesung von 1807 schon geäußert, daß viele Erscheinungen sich auch nach dieser letzteren Ansicht erklären lassen (seinen Ausspruch habe ich S. 167 des III. Theils mitgetheilt); doch war dies im Anfang des Jahres 1808 noch nicht allgemein bekannt, sondern nur, daß Davy die Alkalien als Oxyde der neu dargestellten Metalle betrachte. Der eine seiner Beweise hierfür, daß die Alkalimetalle desoxydirte Alkalien seien, weil die ätzenden Alkalien, welche er für wasserfrei hielt, unter dem Einfluß der Elektricität sich in Metall und Sauerstoff zerlegen, war aber jetzt durch d'Arcet's des jüngeren Entdeckung (Januar

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

1808) wankend geworden, wonach die glühendgeschmolzenen ätzenden Alkalien immer noch einen beträchtlichen Wassergehalt haben. — Gay-Lussac und Thénard entschieden sich indeß vorerst noch nicht; doch traten der Ansicht, daß die Alkalimetalle hydrogenirtes Alkali seien, bald mehrere Gelehrte bei; so Ritter in München (April 1808), welcher besonders die Eigenschaft, mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoffgas zu entwickeln, als gegen die Natur eines wahren Metalls sprechend betrachtete, und Curaudau in Paris (April 1808), welcher später gar auch noch Kohlenstoff als einen Bestandtheil jener Substanzen nachweisen zu können glaubte. Im Mai 1808 sprachen sich Gay-Lussac und Thénard bestimmter dafür aus, daß die Alkalimetalle nichts Anderes als Verbindungen von Alkali mit Wasserstoff seien, und sie betrachteten das Verhalten des Kalimetalls zu Ammoniakgas als dies besonders deutlich beweisend. In trocknem Ammoniakgas erhitzt, absorbire das Metall das erstere Gas, und entwickle dabei so viel Wasserstoffgas, als es in Berührung mit Wasser gegeben haben würde; das Metall verwandle sich dabei in eine olivengrüne Substanz, welche Kali mit Ammoniakgas verbunden sei; das letztere könne man vollständig wieder gewinnen durch Erhitzen und durch Befeuchten des Rückstandes mit etwas Wasser; es bleibe dann nur kaustisches Kali zurück. Der Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung des Kalimetalls auf das Ammoniakgas entwickle, könne also nur aus dem ersteren herrühren; aus dem Ammoniakgas rühre er gewiß nicht her, denn mittelst derselben Menge Ammoniakgas könne man aus vielem Kalimetall in einzelnen Operationen eine große Menge Wasserstoff entwickeln, wenn man aus der entstandenen grünen Verbindung immer wieder, wie oben angegeben, das Ammoniakgas austreibe, und mit neuem Kalimetall behandle.

H. Davy replicirte hierauf zuerst bei Gelegenheit einer im Junius 1808 vor der Royal Society gehaltenen Vorlesung. Er hob hier hervor, daß Kali für sich gar keine Verwandtschaft zum Ammoniak habe, und doch solle nach Gay-Lussac's und Thénard's Meinung das Ammoniak eine Verbindung von Kali und Wasserstoff zersetzen, um sich mit dem Kali zu vereinigen. Davy, der von dem Wassergehalt des geschmolzenen Aetzkali's noch keine Kenntniß hatte, fügte hinzu, daß auch die Bildung des Kalimetalls aus Aetzkali mit Eisen in der Hitze gegen Gay-Lussac's und Thénard's Ansicht spreche, denn hier sei doch nicht abzusehen, wo der Wasserstoff herkomme,

Kalium. Ansichten über seine Constitution.

mit welchem das Kali den metallähnlichen Körper bilden solle. Im December 1808 machte Davy weitere Versuche über die Einwirkung des Kalimetalls auf Ammoniakgas bekannt, welche die von Gay-Lussac und Thénard auf die Natur des Kalimetalls gezogenen Schlußfolgerungen widerlegen sollten; er gab hier die genauere Beschreibung der olivengrünen Substanz, welche Gay-Lussac und Thénard entdeckt hatten (des Amidkaliums) und des Rückstandes, welcher beim Glühen derselben bei abgehaltener Luft bleibt (des Stickstoffkaliums). Von dem letzteren schloß er, er enthalte Kalium, Stickstoff und sehr wenig Sauerstoff, und die Entwicklung von Ammoniak, welche bei dem Benetzen desselben mit Wasser stattfinde, gehe durch Zerlegung des Wassers vor sich; nicht aber enthalte er noch unzersetztes Ammoniak, welches durch das zukommende Wasser nur frei werde.

Diese Verschiedenheit in der Ansicht über die Constitution der Alkalimetalle zwischen Gay-Lussac und Thénard einerseits und Davy andererseits dauerte während des Jahres 1809 fort; sie trug sich auf eine Menge anderer Ansichten über, auf eine Menge einzelner Fragen, was das Statthaben bestimmter Thatsachen angeht. Davy beklagte sich, daß Thénard und Gay-Lussac in die ganze Untersuchung auf eine Art eingetreten seien, als ob der Gegenstand noch von keinem Anderen bearbeitet worden sei, und daß sie von seinen Angaben ausschließlich die hervorhöben, an welchen sie etwas auszusetzen fänden. Die Meinung der französischen Chemiker über die Constitution des Kaliums gewann indeß dadurch eine Stütze, daß sie für den im Ammoniumamalgam (vgl. S. 247 f. des III. Theils) enthaltenen metallischen Stoff fanden, er bestehe aus Ammoniak und Wasserstoff, sei also hydrogenirtes Alkali. Doch waren die Ansichten der Chemiker im Allgemeinen zu Gunsten der Davy'schen Meinung; so z. B. sprach sich Berzelius 1810 dafür aus, ehe noch die gleich folgenden Versuche Thénard's und Gay-Lussac's bekannt waren. Diese Letzteren verharrten in ihrer Meinung bis zu dem Juni 1810, wo sie Beobachtungen über die Absorption des Sauerstoffs durch Kali- und Natronmetall mittheilten. Sie fanden, daß diese beiden Metalle mehr Sauerstoff in der Wärme aufnehmen, als nöthig ist, um sich in ätzende Alkalien zu verwandeln, und zwar ohne Wasserstoff dabei abzuscheiden; daß dieser Ueberschuß an Sauerstoff in sauren Gasen, in Kohlensäure z. B., austritt, ohne daß man zugleich eine Bildung von Wasser oder von Wasserstoff wahr-

nimmt. Sie betrachteten es somit als nicht wahrscheinlich, daß in den Alkalimetallen Wasserstoff als Bestandtheil enthalten sei, und traten der Ansicht bei, welche Davy von dem Anfang seiner Untersuchungen an als die allein wahre vertheidigt hatte.

Kaliumhyperoxyd.

Es wurde hiermit ein Irrthum berichtigt, welchen Davy zuerst gehegt, und den nach ihm in der ersten Zeit nach der Entdeckung der Alkalimetalle alle Chemiker begangen hatten, die Ansicht nämlich, daß diese Substanzen in Sauerstoff zu ätzenden Alkalien verbrennen. Davy gab zwar im November 1809 an, die so dargestellten vollkommen trocknen Alkalien zeichneten sich dadurch aus, daß sie kein Wasser anziehen, allein er hielt sie dessenungeachtet noch für die in den gewöhnlichen ätzenden Alkalien enthaltenen Oxyde. — Gay-Lussac und Thénard gaben gleich bei ihrer ersten Mittheilung die Zusammensetzung und Eigenschaften dieser Superoxyde an, und daß sie sich auch bei dem Glühen des Kali's und Natrons in Sauerstoffgas und bei dem Erhitzen der salpetersauren Salze bilden.

Wasserfreies Kali.

Mehrmals wurde in dem Vorhergehenden der Entdeckung erwähnt, daß in den glühend geschmolzenen ätzenden Alkalien doch noch Wasser enthalten sei. D'Arcet der jüngere suchte zuerst im Januar 1808 darzulegen, daß die nach Berthollet's Methode gereinigten Aetzalkalien noch nach dem Glühen einen fremdartigen Bestandtheil enthalten, was er dadurch angezeigt glaubte, daß die Menge von Alkali, welche in einer gewissen Quantität kohlensauren Alkali's enthalten ist, mehr Säure sättigen kann, als eine gleiche Gewichtsmenge geschmolzenen ätzenden Alkali's. D'Arcet äußerte bei seiner ersten Mittheilung, daß er die Natur der hier noch beigemischten Substanz nicht mit Sicherheit habe bestimmen können, daß er aber glaube, ein Gehalt an Wasser sei hier sehr in Betracht zu ziehen. Zu derselben Zeit hatte sich auch Berthollet schon überzeugt, daß das glühend geschmolzene Aetzkali noch Wasser zurückhält. Die Quantität desselben bestimmten bald Gay-Lussac und Thénard und H. Davy genauer.

Was die Geschichte der übrigen Kaliverbindungen betrifft, so haben wir in dem III. Theile die des salpetersauren (Seite 219 ff.) und chlorsauren (S. 362 f.) Kali's bereits abgehandelt; wir wollen hier noch einige historische Notizen über das Chlorkalium, das schwefelsaure Kali und das Schwefelkalium hersetzen.

Ueber das Chlorkalium ist hier nur zu bemerken, daß es lange Zeit als von dem Kochsalz nicht wesentlich verschieden betrachtet wurde. Besondere medicinische Eigenschaften glaubte an ihm Sylvius de le Boë zu finden, nach welchem es lange als sal febrifugum oder digestivum Sylvii bezeichnet wurde; Otto Tachenius empfahl es gleichfalls, und betrachtete bereits als seine Bestandtheile Salzsäure und Kali. Eine der frühsten Darstellungsarten war die, den Rückstand von der Bereitung des flüchtigen Laugensalzes aus Pottasche oder Weinsteinsalz und Salmiak aufzulösen und krystallisiren zu lassen; diese Methode schreibt z. B. N. Lemery in der 3ten Ausgabe seines Cours de chymie (1681) vor, und bemerkt dabei: le sel fixe febrifuge n'est autre chose qu'un mélange du sel de tartre et de la partie fixe et acide du sel armoniac. — Aus Pottasche und Salzsäure bereitet, hieß jenes Salz auch sal marinum regeneratum; seltener wurde es als sal diureticum oder spiritus salis marini coagulatus bezeichnet. Von dem Kochsalz wurde es in chemischer Beziehung erst unterschieden, als die eigenthümliche Basis des ersteren erkannt war. Chlorkalium.

Die Darstellung des schwefelsauren Kali's läßt sich bis in das 14. Jahrhundert zurückverfolgen, sofern die dem Isaac Hollandus beigelegten Opera mineralia bereits die Vorschrift enthalten, aus dem Rückstande der Scheidewasserbereitung (durch Erhitzung von Salpeter mit Vitriol) ein besonderes Salz auszuziehen. In dem 16. Jahrhundert scheint Paracelsus dasselbe arzneilich angewandt zu haben, wenigstens wird es von Croll in seiner Basilica chymica (1608) mit dem Namen specificum purgans Paracelsi bezeichnet, wenn es durch Erhitzen des Eisenvitriols mit Weinsteinsalz dargestellt ist; tartarus vitriolatus heißt es schon bei Croll, wenn es durch Sättigen des Weinsteinsalzes mit Schwefelsäure bereitet ist. Diesen Darstellungsweisen fügte Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666) noch die hinzu, daß man Eisenvitriol durch Weinsteinsalz zersetzt und das Filtrat abdampft, und das so bereitete Präparat hieß noch lange tartarus vitriolatus Tachenianus. Glaser, in seinem Traité de chymie (1663), lehrte es durch Auftragen von Schwefelblumen auf schmelzenden Salpeter bereiten; durch Zusatz von wenig Schwefel auf eine große Menge Salpeter bereitete man eine Mischung aus salpetersaurem und schwefelsaurem Kali, welche als Prunelle-Salz unterschieden wurde; durch Zusatz von mehr Schwefel stellte Glaser Schwefelsaures Kali.

Schwefelsaures Kali.

schwefelsaures Kali dar, welches so zubereitet nach ihm sal polychrestum Glaseri genannt wurde. Glauber erhielt dasselbe Salz als Rückstand bei der Destillation des Salpeters mit Vitriolöl; das so erhaltene hieß nitrum vitriolatum. Der Holstein-Gottorp'sche Leibarzt Georg Bussius verkaufte seinem Fürsten 1673 das alte Verfahren von Isaac Hollandus als Geheimniß für 500 Reichsthaler; das so zubereitete Heilmittel erhielt nun den Namen panacea holsatica oder arcanum holsteiniense.

Das schwefelsaure Kali war eine der ersten chemischen Verbindungen, deren nähere Bestandtheile erforscht wurden; Glauber, Tachenius, Boyle und ihre Zeitgenossen kannten seine Zusammensetzung. Als eine der ersten Verbindungen, worin zwei Salze, ein alkalisches und ein saures, nachgewiesen waren, hieß das schwefelsaure Kali seit dem Ende des 17. Jahrhunderts auch arcanum oder sal duplicatum, oder panacea duplicata, bei Stahl doppeltes Salz (vgl. Seite 63 des III. Theils). Dieses Salz in seine Bestandtheile zu zerlegen, galt im Anfange des 18. Jahrhunderts für eine schwere Sache, und die Aufgabe, welche Stahl durch Neumann gegen 1720 den Pariser Chemikern mittheilen ließ: den vitriolisirten Weinstein in einem Augenblick und in der hohlen Hand zu zerlegen, konnte damals Keiner lösen, so viel Mühe sich auch St. F. Geoffroy gab. 1724 theilte Stahl's Sohn an Boulduc mit, daß man diese Zerlegung mit salpetersaurem Silber vollbringen könne; die Vitriolsäure trenne sich dadurch augenblicklich vom Weinsteinsalz. Pott zeigte dann 1737, daß auch salpetersaurer Kalk statt der Silberlösung genommen werden könne. — Das waren damals große Aufgaben für die Chemiker.

Saures schwefelsaures Kali.

Ueber die Entdeckung des sauren schwefelsauren Kali's habe ich schon im III. Theile (S. 71) das Nöthige mitgetheilt.

Schwefelkalium (Schwefelleber).

Die Vereinigung des Schwefels mit fixem Alkali scheint schon frühe versucht worden zu sein; Plinius macht mehrere Angaben, welche nur auf die Darstellung einer Art Schwefelleber gehen können. Von dem nitrum der Alten (unreinem fixen Alkali) sagt er: frequenter liquant cum sulphure coquentes in carbonibus, und: sal nitrum sulphuri concoctum in lapidem vertitur. — Die Bereitung der Schwefelleber auf trocknem Wege kommt bei den arabischen Chemikern nicht vor, wohl aber wußte Geber im 8. Jahrhundert, daß der Schwefel sich in Aetz-

lauge auflöſt (vergl. Theil III., S. 301). Im 13. Jahrhundert erwähnt Albertus Magnus in ſeiner Alchymia des Zuſammenſchmelzens von Schwefel mit Alkali, und beide Vereinigungsarten, auf trocknem und auf naſſem Wege, ſcheint Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert gekannt zu haben, der ſchon von der Bereitung der Schwefelleber (er bedient ſich dieſer Bezeichnung) als einer gewöhnlichen Sache ſpricht. Libavius giebt in ſeiner Alchymia (1595) nur für die Auflöſung des Schwefels in wäſſerigem Alkali eine Vorſchrift, läßt aber die ſo gewonnene Schwefelleberlöſung zur Trockne eindampfen: Sulphur vivum miscetur cum pari aqua salis tartari. Coquuntur donec coloretur aqua. Filtratur, coagulatur in sanguineam massam. Beſtimmt kannte die Auflöſung des Schwefels in kochendem wäſſerigen und in ſchmelzendem trocknen Alkali Boyle, in ſeinen Experiments and considerations touching colours (1663) und in ſeinen Short memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685). Schwefelkalium (Schwefelleber).

In einer andern Schrift, den Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1669), giebt Boyle auch an, daß die Verbindungen der Schwefelſäure mit Laugenſalzen durch Glühen mit Kohle ſich zerſetzen und röthlich werden; Glauber beſchreibt bereits in ſeiner Schrift »von denen dreien Anfängen der Metalle« u. ſ. w., daß man aus Glauberſalz, das mit Kohle erhitzt war, Schwefel abſcheiden kann. Stahl erkannte, daß bei dem Erhitzen mit Kohle das ſchwefelſaure Salz in eine wahre Schwefelleber übergeht, und erklärte die Bildung derſelben ſeiner Theorie gemäß (vergl. Theil III, Seite 111 und 307); in ſeinem Specimen Becherianum (1702) drückt er ſich darüber aus: Alcali adhibitum erat pro acido ligando; hoc acidum vero cum inflammabili e carbonibus abit in sulphur; fit itaque hepar sulphuris.

Von den Eigenſchaften der Schwefelleber erwähnt Baſilius Valentinus zuerſt, daß ihre Auflöſung Silber ſchwarz färbt, wenigſtens glaube ich, daß er ohne dieſe Wahrnehmung nicht die Schwefelleberlöſung mit der Auflöſung des Schwefels in Oel zuſammengeſtellt hätte, welche letztere er deſtilliren läßt. Sehr unklar ſagt er in ſeinen Schlußreden: »Vom gelben Schwefel wird mit Leinöl eine Leber gemacht und mit sal alcali Laugen geſotten und putrificirt, alsdann deſtillirt, das Waſſer geuß auf Ziegelſteine, welche erſt aus dem Ofen kommen, laß es in ſich ſaufen, das diſtillir per retortam, fiet aqua flava wie ein aqua fort, das färbet Lu-

Schwefelkalium (Schwefelleber).

nam«. Daß sich Metalle in geschmolzener Schwefelleber auflösen, wußte Glauber, und sagt in seiner Schrift de natura salium (1658): »Mein sal mirabile solviret (mit Kohle) nicht allein alle Metalle, sondern auch alle Steine und Beine, ja selbst die Kohlen«. Daß sich Spießglanz in Schwefelleber auflöst, wußte Boyle, und auch daß die Schwefelleberlösung das Silber schwärzt. Von einer sehr schwefelreichen Schwefelleber sagt Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718): »Wenn man nun von diesem übersättigten geschwefelten Salz, soviel man nun will, fließen« (schmelzen) »lässet, und von einigem Metalle, welches es auch (außer Queckſilber) seye, darein wirft, so solviret es sich darinnen mit einer Helligkeit während des Angriffes«. Stahl bemerkt auch noch: »Wenn man nicht mehr Schwefel zu dem Alkali« (bei der Bereitung der Schwefelleber) »mischet, als es eben vor sich halten kann, und sodann die Metalle dergestalt damit tractiret, so greifet es solche äußerst wenig oder gar nicht an«. — Daß sich in Schwefelleberlösung an der Luft allmälig Schwefelsäure bildet, hatte schon Mayow, in seinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo (1669), bemerkt.

Ueber die Constitution der Schwefelleber scheint man die am nächsten liegende Ansicht schon sehr früh gehabt zu haben, dieser Körper sei eine Verbindung von Schwefel mit Alkali; doch finde ich sie erst bei Stahl klar ausgesprochen. In dem Specimen Becherianum (1702) definirt er: Hepar sulphuris, i. e. sulphur alcalico sali annexum; in seiner Schrift von dem sulphure (1718) nennt er sie auch sulphurirtes Alkali oder geschwefeltes Salz. Die Chemiker aus der Zeit der Phlogistontheorie halten sich viel dabei auf, wie das Alkali sich mit dem (vermeintlich aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehenden) Schwefel vereinige, ohne sein Phlogiston zu verjagen. Boerhave erklärt sich den Vorgang in seinen Elementis Chemiae (1732) folgendermaßen: Alcali fixum, igne actuosum, sulphuri, per ignem fuso, per intima mistum, extrahit inde acidum, sibi unit. Mox natura sulphuris resoluta in sua duo separata principia. Atque oleum (das Brennbare, Phlogiston) hic non manet seorsum, sed unitum intime sali alcalino et acido, ut ortus ita sit subito mirus sapo; acido, alcali et oleo constans. (Die Schwefelleber heißt auch in dem 18. Jahrhundert manchmal Schwefelseife.) Auch bei den ersten Antiphlogistikern galten die Schwefellebern als Verbindungen von Schwefel mit Alkalien oder Erden; in der antiphlogistischen

Nomenclatur (1787) erhielten sie die Namen sulfures alcalins oder terreux. Daß sich durch Säuren aus ihnen nicht bloß Schwefel, sondern auch Schwefelwasserstoff abscheide, erklärte man sich durch die Annahme, es werde auch Wasser zersetzt. Berthollet namentlich behauptete in seiner Statique chimique (1803), die Verbindungen des Schwefels mit Alkalien können nur im wasserfreien Zustande bestehen, mit Wasser aber bilde sich hydrothionsaures und schwefelsaures Alkali. Nach der Entdeckung, daß die Alkalien Oxyde seien (1807), wurde es von Interesse zu wissen, ob in der Schwefelleber Schwefelkalium oder Schwefelkali enthalten sei; die Frage blieb lange ohne ernstliche Beantwortung, bis Vauquelin (1817) es wahrscheinlich zu machen suchte, daß in den bei hoher Temperatur gebildeten Schwefelalkalien das Metall des Alkali's, und nicht das Alkali selbst, enthalten sei. In demselben Jahre untersuchte Gay-Lussac, wie die Einwirkung des Schwefels auf Alkali dieses theilweise desoxydirt; Berzelius' Untersuchung über diesen Gegenstand (1821) vollendete sodann die Begründung unserer jetzigen Ansichten darüber.

Schwefelkalium. (Schwefelleber).

Die wissenschaftliche Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen Laugensalzes geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus, aber lange vorher war man bereits mit der Soda bekannt, die viele Jahrhunderte hindurch von der Pottasche nicht unterschieden wurde. Was man von der Soda in früheren Zeiten wußte, haben wir hier zuerst zu untersuchen.

Natron.

Der älteste Namen, unter welchem diese Substanz Erwähnung findet, ist der, aus welchem durch wenig Veränderung unsere heutige Bezeichnung Natron hervorgegangen ist. In den Büchern des alten Testaments wird eine Substanz unter dem Wortlaute neter genannt, welche zum Reinigen diente, und schwerlich etwas Anderes als unser Natron war. Dieses Wort ist es, womit Salomo einen Körper bezeichnet, der mit Essig aufbraust, und welches Luther im Deutschen durch Kreide wiedergegeben hat (vergl. Seite 8 des III. Theils). Dieselbe Substanz wird ausführlicher von griechischen Schriftstellern als *νίτρον*, von lateinischen als nitrum beschrieben.

Kohlensaures Natron. Früheste Kenntniß desselben.

Ueber das nitrum der Alten.

Man ist jetzt darüber einig, daß unter dem letzteren Namen, womit wir seit längerer Zeit schon den Salpeter bezeichnen, dieses Salz von den Alten nicht gemeint wurde, obgleich viele frühere Ausleger des Plinius,

Ueber das nitrum der Alten.

welcher hauptſächlich über die Eigenſchaften des nitrum berichtet, dies behaupteten, und die Abweichungen in den Eigenſchaften einfach dadurch zu erklären ſuchten, der Salpeter der Alten ſei noch etwas beſſer geweſen, als der unſrige. Nitrum nostrum, quod sal petrae nominamus, le Salpêtre, idem plane est cum veterum nitro, sed aliquando tamen inferioris notae, meinte Hardouin. — Wir wollen die Eigenſchaften des nitrum der Alten etwas genauer durchgehen.

Dioskorides handelt in ſeiner Schrift über die Arzneiſtoffe, nachdem er die Salze im Allgemeinen beſprochen hat, von folgenden Subſtanzen nach einander: *περὶ ἄνθους ἁλός* (über die Blume des Salzes, und Plinius nennt dieſen Körper eben ſo florem salis), *περὶ νίτρου* (vom Nitrum), *περὶ ἀφροῦ νίτρου* (über den Schaum des Nitrums, spuma nitri ſagt Plinius wieder in wörtlicher Ueberſetzung), ſodann über gebrannten Weinſtein, gebrannten Kalk, Gyps und Aſche vom Weinſtock. Er ſpricht alſo von den alkaliſchen Subſtanzen in Einer Zuſammenſtellung. — Plinius ſpricht von den drei erſteren Subſtanzen gleichfalls in dem Abſchnitte, wo er die Salze abhandelt.

Am kürzeſten iſt Dioskorides über die von ihm ausſchließlich als *νίτρον* bezeichnete Subſtanz: *Νίτρον προκριτέον τὸ κοῦφον, καὶ ῥοδωπὸν ἢ λευκὸν τὴν χρόαν, κατατετρημένον, οἱονεὶ σπογγῶδές τι· τοιοῦτον δέ ἐστι ἐκ τῶν Βουνῶν. Δύναμιν δὲ ἔχει μετασυγκριτικήν.* (Vorzuziehen iſt das Nitrum, wenn es leicht und röthlich oder weiß von Farbe iſt, löchrig, ſchwammig. So iſt das von den Bunern [*Βουνῶν* iſt ein Wort, über deſſen Bedeutung man ungewiß iſt; nach Plinius wohnte in Illyrien eine Völkerſchaft dieſes Namens]. Es hat eine metaſynkritiſche Wirkung.) Plinius beginnt ſeinen Bericht über das nitrum damit, daß er ſagt, es unterſcheide ſich nicht viel von dem Salz, aber er fügt auch gleich hinzu, daß die Meiſten nichts Rechtes über das nitrum wiſſen. Nach ihm wird es in geringer Menge in Thracien aus Holzaſche gemacht (vergl. bei Pottaſche Seite 5), das beſte und meiſte aber komme aus Macedonien, wo ein lacus nitrosus ſei, auf welchem das nitrum zur Zeit der größten Hitze aufſchwimme. Mehreres, aber ſchlechteres, werde in Aegypten gemacht, gerade wie das Kochſalz, nur daß man zur Bereitung des nitrum Nilwaſſer, zur Bereitung des Kochſalzes Meerwaſſer anwende. — Dies Alles läßt ſich ſehr wohl verſtehen, wenn man annimmt, das nitrum ſei Soda oder Pottaſche ge-

weſen. Dioskorides' Mittheilung erinnert an die illyriſche Pottaſche, Ueber das nitrum der Alten.
Plinius ſpricht von den Natronſeen, und erzählt einen falſchen Bericht nach, worin ſtatt des Waſſers aus den ägyptiſchen Natronſeen Nilwaſſer genannt wird. Nur für Soda konnte die künſtlich gewonnene Pottaſche ausgegeben werden.

Ganz daſſelbe wird von Dioskorides über die Herkunft der Subſtanz berichtet, die bei ihm als ἄνθος ἁλός, bei Plinius als flos salis bezeichnet wird. Ἁλὸς δὲ ἄνθος καταῤῥεῖ μὲν τῷ Νείλῳ ποταμῷ· ἐφίσταται δὲ λίμναις τίσι, ſagt der erſtere (die Blume des Salzes fließt auf dem Nil herab; ſie ſchwimmt aber auch auf einigen Gewäſſern). Daſſelbe theilt Plinius mit, der indeß hinzu fügt, flos salis ſei von dem gewöhnlichen Salze ganz verſchieden. Der Schaum des nitrum, ἀφρὸς νίτρου, spuma nitri, hatte nach Dioskorides' ausdrücklicher Ausſage mit dem nitrum gleiche Eigenſchaften, und Plinius bezeichnet damit nur die beſte Sorte nitrum.

Es ſtellt ſich klar heraus, daß nitrum, flos salis und spuma nitri verſchiedene Arten Einer Subſtanz oder mindeſtens im höchſten Grade ähnliche Subſtanzen waren; als charakteriſtiſche Eigenſchaften, welche über die Natur des fraglichen Körpers keinen Zweifel laſſen, werden folgende angegeben.

Zuerſt, daß das nitrum kein Salpeter war, beweiſt Plinius' Angabe, daß es im Feuer kein beſonderes Verhalten zeigt; igni non exsilit nitrum, das nitrum zerkniſtert nicht im Feuer, ſagt er in Beziehung darauf, daß ihm das Zerkniſtern des Kochſalzes bekannt war, allein die Feuererſcheinung, welche hätte beobachtet werden müſſen, wenn nitrum Salpeter geweſen wäre, hätte ſicher Erwähnung gefunden.

Dem nitrum wurde manchmal Pottaſche ſubſtituirt, mit welcher alſo das erſtere gleiche Eigenſchaften gehabt haben muß. Dies geht auch noch daraus hervor, daß nitrosus bei Plinius genau das bedeutet, was wir jetzt mit alkaliſch ausdrücken; z. B.: Cinis (faecis vini, gebrannter Weinſtein) nitri naturam habet easdemque vires, oder: Cremati roboris cinerem nitrosum esse, certum est. Deshalb ſind aquae nitrosae bei den Alten nicht als ſalpeterhaltige Waſſer, ſondern als alkaliſche zu verſtehen (vergl. II. Theil, Seite 52).

Die als flos salis und als nitrum benannten Subſtanzen fühlten (in Waſſer gelöſt) ſich fettig an. Dioskorides ſagt, das ἄνθος ἁλός ſei vorzuziehen, wenn es ὑπολίπαρον, etwas fett, ſei; Plinius,

Ueber das nitrum der Alten.

dasjenige ſei das beſte, welches ſich wie Oel anfühle (optimum, quod olei quamdam pinguitudinem reddit. Est enim etiam in sale pinguitudo, quod miremur). Und ebenſo ſagt er von dem nitrum, ſeine fettige Beſchaffenheit, olei natura, wirke bei Hautkrankheiten (olei natura intervenit, ad scabiem animalium utilis). Die Fettigkeit im Anfühlen wurde ſogar als ein Kennzeichen der Güte betrachtet, wie aus Plinius' Angabe hervorgeht: Cinis (faecis vini) nitri naturam habet, easdemque vires, hoc amplius, quo pinguior sentitur. Dieſelbe Eigenſchaft, ſich fettig anzufühlen, welche den ätzenden Alkalien noch in weit höherem Grade zuſteht, leitete noch ſiebzehn Jahrhunderte ſpäter zu der Annahme eines beſonderen Beſtandtheils in ihnen, welchen man faſt ebenſo bezeichnete, wie Plinius in ſeiner Stelle: Est in sale (nitroso) pinguitudo. (Vergl. die Anſichten über das acidum pingue, Seite 35 des III. Theils.)

Die charakteriſtiſchen Eigenſchaften des nitrum ließen ſich durch Behandlung mit Kalk verſtärken, ſo daß man hierdurch verfälſchtem nitrum die Wirkſamkeit von reinem geben konnte. Plinius' Stelle: Adulteratur in Aegypto calce; deprehenditur gustu. Sincerum enim facile resolvitur, adulteratum pungit (beißt auf der Zunge), erklärt ſich ſo ſehr genügend; reine Soda löſt ſich vollſtändig und leicht, ſolche aber, die verfälſcht (mit erdigen Subſtanzen verſchlechtert und durch Behandlung mit Kalk wieder wirkſamer gemacht) wurde, nur theilweiſe, und iſt ätzend.

Was als flos salis und als nitrum bezeichnet wird, verbindet ſich mit Oel; die Salbenfabrikanten bedienten ſich nach Plinius des erſteren vielfach, wie dieſer irrthümlich meint, nur zur Färbung (Unguentarii propter colorem eo maxime utuntur), wobei er dem Dioskorides nachſchreibt (*ἁλὸς ἄνθος μίγνυται καὶ ἐμπλάστροις καὶ μύροις εἰς χρῶσιν*). Ebenſo wurde die als nitrum bezeichnete Art nach Plinius' wiederholten Ausſagen mit Oel verbunden angewandt, aber auch ohne Zuſatz von Oel brauchte man das nitrum in den Badeanſtalten (in balineis utuntur [nitro] sine oleo). Eine Confuſion in Beziehung darauf, wie ſich flos salis mit Oel verbindet, hat Plinius verurſacht, indem er (offenbar auf des Dioskorides' Stelle: *ἔτι τὸ ἀκέραιον* [*ἁλὸς ἄνθος*] *ἐλαίῳ συναν ίεται μόνον· τὸ δεδολωμένον δὲ ἐκ μέρους καὶ ὕδατι* ſich beziehend) ſagt: verus (flos salis) non nisi oleo resolvatur, das reine flos salis löſe ſich nur in Oel auf. Mit ihm in Uebereinſtimmung haben denn die Späteren des Dioskorides Stelle ſo ausgelegt, als ob

das ἄνθος ἁλός sich nur in Oel, und nur das verfälschte theilweise (so weit es verfälscht sei) in Wasser löse. Hätte Dioskorides dies gesagt, und wäre es richtig, so wäre eine Bestimmung dessen, was ἁλὸς ἄνθος sei, unmöglich. Allein seiner Mittheilung, obwohl sie gerade nicht die allerbestimmteste ist, scheint mir vollkommen ungezwungen der Sinn untergelegt werden zu können: Außerdem löst sich allein das unverfälschte ἄνθος ἁλός in Oel; das verfälschte auch theilweise in Wasser. Die beiden Aussprüche sind alsdann ganz wahr; das in Rede stehende Alkali war die einzige unter den ihm irgend vergleichbaren Substanzen, womit die Griechen bekannt waren, welches sich mit Oel vereinigt, und das unreine löst sich allerdings theilweise in Wasser. Sonderbar ist allerdings die Satzfügung, in welcher ein Gegensatz gefunden werden kann, der nicht, ohne daß der Sinn vernichtet würde, zugelassen werden darf, allein solches Zusammenfügen und Gegeneinanderstellen nicht zusammengehöriger Angaben ist bei diesem Schriftsteller nicht selten, und bei der Unvollkommenheit seiner Kenntnisse, die ihm die Bedeutung eines solchen Gegensatzes nicht klar sein lassen konnte, sehr erklärlich.

Ueber das nitrum der Alten.

Als sonstige Eigenschaften werden bei Plinius noch folgende angegeben: Flos salis ist anwendbar, um die Haare zu vertilgen. Das ägyptische (wie oben bemerkt, verfälschte) nitrum wird in verschlossenen Gefäßen verschickt weil es sonst zerfließt (Aegyptium in vasis picatis [affertur], ne liquescat). Es wird viel zur Glasbereitung gebraucht. In Aegypten wird es zur Einbalsamirung benutzt. Es erhöht die grüne Farbe der Küchenpflanzen (olera viridiora reddit, sagt Plinius, und der bald nach ihm lebende Apicius: Omne olus smaragdinum fiet, si cum nitro coquatur). Es läßt sich mit Schwefel vereinigen (vergl. bei Schwefelleber, Seite 20).

Nach allem diesem war das nitrum wie der flos salis und die spuma nitri Nichts als Soda oder Pottasche; vornehmlich scheint es die erstere gewesen zu sein, da stets bei der Angabe seiner Herkunft die Gewinnung aus (Natron-) Seen in erster Linie erwähnt, von der Bereitung aus Holzasche aber immer als von einer Erkünstelung gesprochen wird. Nehmen wir dies an, daß das nitrum der Alten Soda oder Pottasche war, so erklärt sich Alles, was uns darüber von ihnen zugekommen ist, auf das Befriedigendste, und viele Anwendungen, welche noch jetzt gemacht werden, wurden schon damals versucht. Wie z. B. jetzt noch Manche die

Ueber das nitrum der Alten.

(ſehr alkaliſche) Tabaksaſche als Zahnpulver benutzen, ſo wurde ſchon damals das nitrum zum Reinigen der Zähne angewandt (nigrescentes dentes crematum dentifricio ad colorem reducit, ſagt Plinius).

Noch in dem 4. Jahrhundert bedeutete nitrum nur kohlenſaures Alkali; Hieronymus, welcher damals Commentarien zu der heiligen Schrift ſchrieb, erwähnt deſſelben: Nitrum a Nitria provincia (in Aegypten), ubi maxime nasci solet, nomen accepit. — — Hanc (speciem salis) indigenae sumentes servant, et ubi opus exstiterit, pro lomento utuntur. — — Crepitat autem in aqua quomodo calx viva, et ipsum quidem disperit, sed aquam lavationi habilem reddit, cujus natura cui sit apta figurae, cernens Salomon ait: Acetum in nitro, qui cantat carmina cordi pessimo. Acetum quippe si mittatur in nitrum, protinus ebullit. Syneſius, welcher zu derſelben Zeit lebte, ſtellt in ſeinem Commentar zu des angeblichen Demokrit's Werken die Auflöſung von nitrum mit der Auflöſung von gebranntem Weinſtein zuſammen: *τὰ γὰρ λυτικὰ τῶν σωμάτων προσεισήνεγκεν ὕδωρ νίτρου καὶ ὕδωρ φέκλης* (als Auflöſungsmittel der Körper hat er [Demokrit] das Waſſer von Nitron und das Waſſer von Weinſtein beigebracht).

Verwechſelung des Natrons mit dem Kali.

Die Soda war alſo, unter dem Namen Nitrum, den Alten bekannt, allein ſie wurde von der Pottaſche nicht als eine verſchiedene Subſtanz getrennt. Lange Zeit hindurch hielt man dieſe beiden Alkalien für identiſch, höchſtens für unterſchieden als Varietäten, wie man auch das kohlenſaure Kali aus dem Weinſtein als verſchieden von dem aus Holzaſche bereiteten anſah. So ſagt Geber, außerdem auch noch den milden Zuſtand mit dem kauſtiſchen verwechſelnd, in ſeiner Schrift de investigatione magisterii: Sal Alcali fit ex soda dissoluta, et per filtrum distillata et cocta ad tertiam, et descendet sal in tempore ad fundum vasis in modum cristalli, et est praeparatum. Similiter Sal Alcali apud aliquos sic praeparatur. Accipiunt cineris clavellati u. ſ. w., und hier giebt er die Seite 10 mitgetheilte Vorſchrift für die Bereitung des Aetzkali's. So verwechſeln alle Chemiker bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts die Soda mit der Pottaſche, und noch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732) unterſcheidet ſie nicht, obgleich er ſehr wohl weiß, daß Salze verſchieden ſind, welche derſelben Säure und ſeiner Meinung nach demſelben Alkali ihre Entſtehung verdanken. Er hebt die Verſchiedenheit zwiſchen dem Glauberſalz und dem tartarus vitriolatus hervor, quum ta-

men utrique nati supponantur ex eodem acido et alcali. Er erklärt sich das in der Art, daß ein Unterschied sei zwischen den künstlich gebildeten Salzen, und den natürlich vorkommenden, aus welchen man die Säuren und Alkalien gewinnen könne, welche zur Hervorbringung der ersteren Anlaß geben; insignem semper esse diversitatem inter sales ita (künstlich) natos, et inter naturales illos sales, qui praebuerant illa acida (welche mit den Alkalien Salze bilden).

Verwechselung des Natrons mit dem Kali.

Die Erkenntniß des Natrons als eines eigenthümlichen, von dem in der Pottasche enthaltenen verschiedenen, Alkali's geht von der Untersuchung des Kochsalzes aus. Ueber die Geschichte dieser Substanz wurde bereits gehandelt bei der Berichterstattung über die Erkenntniß der Chlorverbindungen (Seite 345 des III. Theils), welche sich gleichfalls von dem Kochsalz ableitet; hier habe ich nur Einiges über die Untersuchungen der Basis des Kochsalzes anzugeben. Mit der Wahrnehmung, daß durch die Vereinigung von Säure und Alkali salzartige Verbindungen entstehen (vergl. Seite 61 ff. des III. Theils), kam man auf die Vermuthung, auch in dem Kochsalz müsse neben der Salzsäure, welche man schon früher auszutreiben gelernt hatte, ein alkalischer Körper enthalten sein. N. Lemery meinte 1675, das Kochsalz entstehe durch die Einwirkung einer Säure auf steinige Substanzen (vergl. Seite 75 des III. Theils), und das Steinige verhalte sich hier wie ein Alkali (or la pierre est un alkali). Boerhave im Gegentheil lehrte 1732 ganz bestimmt, in dem Kochsalz sei kein Alkali; de sale marino nemo mortalium hucusquam per ullum experimentum cognitum dedit vel unum granum Alcali fixi. Erhitze man Kochsalz stark mit Thon, so werde Salzsäure ausgetrieben, aber aus dem Rückstande ziehe Wasser kein Alkali aus.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Dieser Gegenstand schwebte lange im Dunkeln, obgleich man verschiedene Salze des Natrons, welche aus Kochsalz dargestellt waren, und ihre Abweichung von den Salzen, zu deren Bereitung Pottasche verwendet worden war, kannte. Der würfelförmige Salpeter, welcher bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, war von dem gewöhnlichen, das Glaubersalz von dem tartarus vitriolatus, das sal febrifugum Sylvii in arzneilicher Beziehung von dem Kochsalz unterschieden worden, ohne daß das in dem letzteren enthaltene Alkali erkannt worden wäre. Großen Antheil daran, daß

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

so lange über diesen Gegenstand Nichts bekannt wurde, hatte die Unsicherheit in Bezug darauf, was eine chemische Verbindung eigentlich ist, was man als ihre Bestandtheile anzusehen hat, der irrige Glaube vieler Chemiker noch im 17. Jahrhundert, Bildung einer Verbindung sei Schaffung eines neuen Körpers, in welchem nähere Bestandtheile nicht anzunehmen seien, Ausziehen eines Bestandtheils sei Schaffung eines neuen Körpers, der in der früheren Verbindung noch nicht existirt habe. Nach der Aufklärung dieses Gegenstandes, mit dem Eindringen richtigerer Begriffe über Verbindung und Bestandtheile, wurde auch der alkalische Bestandtheil des Kochsalzes bald genauer erforscht.

Derjenige Chemiker, welcher zuerst in dem Kochsalz einen Gehalt an Alkali erkannte, welches von dem gewöhnlichen Kali verschieden ist, war Stahl. Die ausführlichste Mittheilung, die er darüber gemacht hat, findet sich in dem Specimen Becherianum (1702). Er sagt hier: Nativum alcali (solches, welches nicht erst durch Verbrennung entstanden ist) nusquam datur, nisi in sale communi, nempe materia illa, quae huic corpus praebet. Demonstratur, si sal commune miscetur cum spiritu bono vitrioli aut nitri. Utrinque prodit spiritus salis; residuum in retorta est sal novum ex acido vitrioli aut nitri et hoc corpore fixo conflatum. Unde, si acidum illud vitrioli aut nitri ab hoc corpore iterum avellatur, remanet alcalinum salinum corpus. Coincidit hoc cum alcali puro artificiali, 1) quod in aquis et per deliquium solvatur, 2) in igne quoque prompte fluat, 3) sulphur minerale solvat, 4) tam in igneo quam in aqueo fluore, pinguia etiam alia pari modo solvat. Differt ab isto 1) quod nativum sit, 2) quod cum acidis aliam figuram crystallorum pariat, et aliam solubilitatem in aqua, alium quoque habitum ad fusionem in igne inferat.

Hiernach hat Stahl die Basis des Kochsalzes als ein eigenthümliches Alkali recht wohl gekannt; er scheint es im ätzenden Zustande gesehen zu haben, da er davon spricht, daß es Feuchtigkeit aus der Luft anziehe. Die Methode, das Kochsalz mittelst Schwefel- oder Salpetersäure zu zerlegen (das Aetznatron erhielt er wahrscheinlich durch starkes Erhitzen des salpetersauren Natrons) wird von den zunächst folgenden Chemikern, welche die Untersuchung der Kochsalzbasis beschäftigte, gleichfalls angewandt. Aber Stahl giebt in keiner Weise an, wie man die Schwefel- oder Salpetersäure von der Basis, mit welcher sie sich unter Austreibung

der Salzsäure verbinden, wieder trennen soll. Diese Basis unterscheidet er von der aus Holzasche zu gewinnenden richtig in Beziehung darauf, daß ihre Salze eine Verschiedenheit in der Krystallform, Löslichkeit und Schmelzbarkeit haben; er scheint bei diesen Angaben besonders schwefelsaures Kali und Glaubersalz, gewöhnlichen Salpeter und salpetersaures Natron vor Augen gehabt zu haben.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Diese Mittheilung blieb indeß ganz unbeachtet, und Stahl selbst kam später nie wieder darauf weitläufiger zurück. In seiner 21 Jahre später, als das Specimen Becherianum (1723), gedruckten »ausführlichen Betrachtung und zulänglichem Beweis von den Salzen, daß dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen«, äußerte er über diesen Gegenstand nur ganz kurz, daß »in dem Kochsalz eine bisher wenig bedachte salzichte Art alkalischen Geschlechts« enthalten sei.

Bald darauf bewies Duhamel durch offen mitgetheilte Versuche, welche einem jeden Chemiker die Prüfung seiner Aussprüche möglich machten, die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis. Er sprach zuerst 1735, bei Gelegenheit einer Abhandlung über den Salmiak, aus, daß er die Basis in dem Kochsalze für ein Alkali halte. Was ihn zu dieser Ansicht führte, war die Betrachtung, daß diese Basis nicht wohl eine Erde sein könne, da sie sonst wohl, wie die Basis des Alauns, durch Pottasche niedergeschlagen werden müsse. In dem folgenden Jahre, 1736, legte er der Akademie eine vollständige Arbeit sur la base du sel marin vor, in welcher zuerst die besondere alkalische Natur dieser Substanz für jeden Unbefangenen außer Zweifel gesetzt wurde. Duhamel's Untersuchung beginnt damit, festzusetzen, ob die Basis erdiger Natur sei. Er verneint dies; zwar erhalte man, wenn man eine Auflösung von Weinsteinsalz zu einer Lösung von käuflichem Kochsalz setze, einen weißen erdigen Niederschlag, aber dieser könne nicht die Base sein, denn er gebe, mit Salzsäure wieder vereinigt, kein Kochsalz, und sei in zu geringer Menge vorhanden; die durch Zusatz von Weinsteinsalz gereinigte Salzlösung gebe aber bei dem Abdampfen ein sehr schönes Kochsalz, welches von Neuem aufgelöst, nun nicht mehr durch den Zusatz von Weinsteinsalz getrübt werde. In dem Glaubersalz, welches man durch Destillation des Kochsalzes mit Vitriolöl erhalte, müsse dieselbe Basis wie in dem ersteren enthalten sein; auch dieses, und namentlich das Epsomer Glaubersalz (war größtentheils Bittersalz), gebe mit Weinsteinsalz einen erdigen Niederschlag, allein dieselben Gründe

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

wie vorhin beweisen auch hier, daß dieser Niederschlag nicht die Basis des Glaubersalzes sei. Er versuchte diese Basis von der Salzsäure zuerst durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen zu befreien, und glühte Kochsalz mit Kohle, Eisenfeile und thierischen Substanzen, aber ohne Erfolg. Darauf schlug er einen anderen sehr sinnreichen Weg ein, der vielleicht auch schon von Stahl versucht worden war, und in ähnlichen Fällen später noch oft befolgt wurde. Er verwandelte das Kochsalz in Glaubersalz, und suchte nun die Basis von der jetzt mit ihr verbundenen Schwefelsäure zu befreien. Zu dem Ende glühte er das Glaubersalz mit Kohle, und erhielt ein hepar sulphuris; dieses zersetzte er mit Essig, filtrirte den niedergeschlagenen Schwefel ab, dampfte das Filtrat ein, und calcinirte es. Der Rückstand mußte die Basis des Kochsalzes sein, car en effet, fragt Duhamel, que pourrait il m'être resté autre chose?

Er versuchte darauf, die Basis auf einem weniger umständlichen Wege darzustellen. Er behandelte also Kochsalz mit Salpetersäure, bis es ganz in cubischen Salpeter verwandelt war. Diesen verpuffte er mit Kohlenpulver, laugte den Rückstand aus, und erhielt dasselbe Alkali, wie nach der vorhergehenden Methode.

Von der Substanz, welche er so dargestellt hatte, urtheilte er, sie sei ein Alkali, aber doch von dem Weinsteinsalz verschieden. Von den Erden unterscheide sie sich durch ihre Löslichkeit in Wasser, und dadurch, daß sie nicht durch Weinsteinsalz gefällt werde, von dem letzteren dadurch, daß sie krystallisire, und daß sie nicht zerfließe, sondern im Gegentheil verwittere. Sie sei dagegen identisch mit dem (ägyptischen) Natrum und der (spanischen) Soda, welche beide letzteren Körper indeß gewöhnlich noch Kochsalz enthalten. Duhamel wirft hier noch die Frage auf, ob der Gehalt der Natrum- und Sodapflanzen, die so nahe an der See wachsen, nicht auf einer Zersetzung des Seesalzes beruhen möge, ohne indeß damals schon sie positiv zu bejahen. — Dasselbe Alkali findet sich indeß nach ihm auch in dem Borax, denn aus diesem könne man mittelst Schwefelsäure Glaubersalz machen, und Spuren davon habe er auch in dem Blut und in dem Urin entdeckt.

Diese schätzbare Arbeit von Duhamel war hier weitläufiger zu besprechen, denn der Gang der Untersuchung, den er einschlug, ist wirklich für die damalige Zeit ein ausgezeichneter. Es zeigt sich dies namentlich, wenn man zusieht, wie Chemiker, die zu den besseren Scheidekünstlern ih-

rer Zeit zu rechnen sind, und welche später als Duhamel sich mit diesem Gegenstande beschäftigten, über ihn urtheilten. So meinte Pott in den Denkschriften der Berliner Akademie 1740, die Basis des Kochsalzes sei kein Alkali, und Duhamel's Beweisführung unrichtig. Pott war durch die vorgefaßte Meinung verblendet, daß Alkali nur durch Verbrennung entstehen könne, und durch die falsche Ansicht, was Alkali sei, müsse Kali sein. So bewies er denn sehr richtig, daß in dem Kochsalz kein Kali enthalten ist, allein er glaubte damit zugleich die Abwesenheit von Alkali bewiesen zu haben. Er meinte, Duhamel's angebliche Zerlegungen beweisen nicht, daß das zuletzt dargestellte Alkali wirklich in dem Kochsalz enthalten war, denn sie seien zu complicirt. Pott hielt für die Basis des Kochsalzes die Erde, welche man aus der Mutterlauge dieses Salzes durch Kali niederschlagen könne. Diese Erde gebe nämlich mit Vitriolsäure ein eben solches Glaubersalz, wie das Kochsalz. Diese Verwechselung des Bittersalzes mit dem Glaubersalz war damals sehr gewöhnlich, und täuschte noch lange die Chemiker in Hinsicht auf die Natur der Basis des letzteren. Auch von denjenigen, welche ein Alkali im Kochsalz anerkannten, gestanden damals mehrere zu, auch eine Erde sei noch als wesentlicher Bestandtheil darin; so H. Brandt in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1743.

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

Pott's Behauptungen widerlegte Marggraf, welcher seine Versuche über die Darstellung und die Eigenthümlichkeit der Kochsalzbasis 1758 und 1759 der Berliner Akademie mittheilte. Seine Methoden der Darstellung sind die schon von Duhamel angewandten, mit der Abänderung der einen, daß er das salpetersaure Natron nicht aus Kochsalz mit Salpetersäure, sondern durch Vermischen von Glaubersalzlösung mit salpetersaurem Kalk bereitete. Als unterscheidende Merkmale des Kali's und der Kochsalzbasis betrachtete auch Marggraf das verschiedene Verhalten gegen die Feuchtigkeit der Luft, und die Verschiedenheit der Salze; als neue fügte er hinzu, daß die Kochsalzbasis der Flamme eine gelbe, das gewöhnliche Alkali aber eine bläuliche Farbe mittheile. Im Uebrigen sei die Uebereinstimmung zwischen ihren chemischen Wirkungen fast vollkommen.

Die besseren Chemiker überzeugten sich jetzt allmälig von der Natur der Kochsalzbasis; einige zwar ließen sich noch durch den gewöhnlichen Gehalt des Salzes an Bittererde und durch die Verwechselung der Krystall-

Natron. Erkenntniß eines eigenthümlichen Alkali's im Kochsalz.

gestalt des Bittersalzes mit der des Glaubersalzes verleiten, die Bittererde für jene Basis oder wenigstens für einen Bestandtheil derselben zu halten. Das letztere that z. B. Wenzel in seiner Einleitung in die höhere Chemie (1773), ebenso Osburg (vergl. Theil III, Seite 57 u. 59); und ein Italiener Lorgna, von welchem ein Aufsatz über diesen Gegenstand in dem Journal de Physique (1786) enthalten ist, wollte wirklich aus Einem Loth krystallisirter Kochsalzbasis Eine Drachme und 15 Gran Bittererde erhalten haben, und durch wiederholtes Auflösen und Eintrocknen der krystallisirten Soda solle sie sich fast ganz in Bittererde verwandeln.

Der Ungrund solcher Behauptungen wurde indeß jetzt schon allgemein erkannt, und gleichzeitig eine andere Frage entschieden, welche diejenigen mehrfach beschäftigt hatte, die schon längere Zeit die Kochsalzbasis als ein Alkali anerkannt hatten. Diese Frage war, inwiefern diese Basis von der Pottasche verschieden sei, und ob diese beiden Substanzen sich in einander umwandeln lassen. Zu dieser Meinung leitete z. B. die Entdeckung, daß aus dem kohlensauren Kali, wenn man mildes flüchtiges Laugensalz darüber abzieht, Krystalle gewonnen werden können, welche nicht zerfließen, Säuren unter Aufbrausen neutralisiren, und insofern den Sodakrystallen ähnlich sind. So meinte auch Baumé in seiner Chymie expérimentale et raisonnée (1773), in verschlossenen Gefäßen brenne sich der Weinstein theilweise zu Soda, da das Phlogiston hier nicht entweichen könne, dessen Zutritt zu der Pottasche diese in Soda verwandele, und bald darauf wollte Sage die Pottasche durch Verbindung mit der Mutterlauge des vitriolisirten Weinsteins, wenn diese einen besonderen fetten Stoff enthalte, in Soda, und die letztere, nach ihrer Verbindung mit Schwefelsäure durch Behandlung mit der Mutterlauge des Salpeters, in Pottasche verwandelt haben. Guyton de Morveau unterzog sich der Mühe, diese Behauptungen experimentell zu widerlegen. Doch gab noch 1782 die Göttinger Societät als Preisfrage auf, zu entscheiden, ob vegetabilisches und mineralisches Alkali der Art nach, oder nur als Varietäten unterschieden seien, und in dem letzteren Falle die besten Mittel aufzufinden, das erstere in das letztere zu verwandeln.

Durch alle diese Arbeiten und durch die Berichtigung der hier angeführten falschen Behauptungen wurde die eigenthümliche alkalische Natur der Kochsalzbasis außer Zweifel gesetzt, und zugleich bewährte sich vollkommen, was schon Duhamel aufgestellt hatte, daß diese Basis mit der

durch Verbrennung von Seestrandpflanzen gewonnenen Soda identisch sei. Daß dieses Alkali indeß zu Säuren weniger Affinität habe, als das in der Pottasche enthaltene, wurde auch bald erkannt. Hagen in Königsberg hatte schon 1768 (in seinen »Betrachtungen über die Herkunft des vegetabilischen Laugensalzes«) gefunden, daß aus einer Auflösung von Glaubersalz, die mit Pottasche vermischt wird, zuerst vitriolisirter Weinstein und dann mineralisches Alkali anschießt. Nach einer Abhandlung des Dr. Donald Monro über Mineralwasser, welche in den Philosophical Transactions für 1772 erschien, hatte Cavendish damals schon allgemein erkannt, daß das Kali eine größere Affinität zu den Säuren hat, als das Natron, und Bergman setzte später in seiner Schrift über Wahlverwandtschaft diesen Punkt außer allen Zweifel. Natron.

Bevor wir in dieser Berichterstattung weiter fortfahren, wollen wir Einiges über die Benennung des in dem Kochsalz enthaltenen Alkali's einschalten.

Bei den Alten wurden kohlensaures Kali und Natron nicht als verschiedene Arten unterschieden; die Aegypter, welche natürlich vorkommendes kohlensaures Natron kannten und auch wohl aus der Verbrennung von Seepflanzen ein mit diesem übereinstimmendes Product erhielten, nannten diese alkalische Substanz mit einem Wortlaut, welchen die Griechen durch *νίτρον*, die Lateiner durch nitrum wiedergaben, und das Wort Natron, welches erst seit dem 15. Jahrhundert etwa in Europa gebräuchlich ist, hat hiervon seinen Ursprung, und ging auf natürliches oder durch Verbrennung von Pflanzen erhaltenes kohlensaures Alkali. Auch die arabischen Schriftsteller bezeichnen dieses manchmal noch als Nitrum, häufiger aber als Kali. Nach der Meinung der meisten Sprachkundigen verstanden die Araber unter Kali oder Alkali zunächst die Pflanzen, durch deren Verbrennung sie die eben erwähnte Substanz erhielten, und dann auch diese selbst. Der Ausdruck Alkali selbst kommt zuerst in den (lateinischen Uebersetzungen der) Schriften Geber's vor. Eben daselbst findet sich zuerst, und wesentlich ganz dasselbe bedeutend, das Wort Soda gebraucht (vergl. Seite 28). Natrum, Kali und Soda bezeichneten also damals ganz dasselbe, fixes Alkali überhaupt; und die verschiedenen Namen bezeichneten nur verschiedene Varietäten, etwa so, wie man jetzt Weinsteinsalz und Pottasche unterscheidet. Außerdem wird aber auch in den Schriften der Araber das fixe kohlensaure Alkali häufig als Bauracon oder Benennungen des Natrons und des Kali's.

Benennungen des Natrons und des Kali's.

Baurach bezeichnet; diesen Namen erhielt auch der Borax, welchen man zuerst für ein unreines Natron ansah, und bei den Europäern führte er ihn ausschließlich (vergl. Seite 339 des III. Theils).

Die Araber brachten die Benutzung der Sodapflanzen nach Spanien, und bei den Abendländern wurden dieselben Benennungen, welche jene gegeben hatten, einheimisch, mit den Ausnahmen, daß man die Bezeichnung des Borax mit denen der Alkalien nicht mehr verwechselte, und daß man jetzt unter nitrum stets Salpeter, unter natrum kohlensaures Alkali verstand (vgl. die Geschichte des Salpeters, S. 221 des III. Theils). Das letztere nannte man aber vorzugsweise Kali und Soda; diese beiden Namen bezeichnen im 17. Jahrhundert immer dasselbe (vergl. Seite 25 des III. Theils). Nur bereiteten die Chemiker das Alkali gewöhnlicher aus Asche von Binnenpflanzen und Weinstein, seitdem die Chemie hauptsächlich von den Deutschen, Engländern und Franzosen betrieben wurde, und was man da Alkali nannte, war also gewöhnlich Kali. Dieser letztere Namen blieb auch der Pottasche und dem Weinsteinsalz, als in der Kochsalzbasis ein eigenthümliches Alkali entdeckt wurde, dessen Verschiedenheit von dem Kali darauf aufmerksam machte, daß auch die Soda und das Natrum von diesem verschieden sind. Kochsalzbasis, Soda und Natrum waren die Namen, durch welche dieses Alkali bis 1759 bezeichnet wurde; zu dieser Zeit benannte es Marggraf als fixes mineralisches Alkali, auf sein Vorkommen in dem fossilen Steinsalz hindeutend und im Gegensatz zu dem Weinsteinsalz und der Pottasche, die als fixes vegetabilisches Alkali bezeichnet wurden. Diese Unterscheidung der Alkalien blieb jetzt die allgemein angenommene, obgleich diese Nomenclatur, welche namentlich auch Bergman anwandte, zu großen Weitläufigkeiten Anlaß gab (vergl. Theil II, S. 415). Der letztere brauchte deshalb endlich die Bezeichnung potassinum und natrum, welche man indeß meist auf die kohlensauren Alkalien bezog; die französischen Chemiker schlugen bei ihrer Reform der Nomenclatur (1787) vor, die Namen Potasse und Soude auf die ätzenden gehen zu lassen. Dieselbe Abkürzung erreichte Klaproth, indem er zuerst Kali und Natron in den noch jetzt ihnen beigelegten Bedeutungen brauchte.

Vorkommen des Natrons.

Wir können hier gleich einige Bemerkungen über das Vorkommen des Natrons hinzufügen. Seine Existenz in dem Kochsalz und dem Borax bewies, wie schon angeführt, Duhamel 1736; ebenso, daß es

in geringer Menge in dem Harne und dem Blute enthalten ist, und in großer Menge in der Asche der Strandgewächse. Das letztere zeigte namentlich für die Salicornia 1762 der französische Chemiker Montet. Daß solche Vegetabilien, wenn sie in das Binnenland gesäet werden, eine Asche geben, deren Natrongehalt immer mehr abnimmt, deren Kaligehalt dagegen wächst, hatte Duhamel schon 1747 bemerkt, jedoch nur im Allgemeinen angegeben, daß die Asche so versetzter Pflanzen neben verwitterndem Alkali auch deliquescirendes enthalte. Diese Versuche, Pflanzen, die am Seestrand wachsend Natron enthalten, in dem Inneren des Landes zu ziehen, setzte Duhamel bis 1774 fort; da er zu dieser Zeit sich nur wenig noch mit Chemie beschäftigte, so übertrug er die Untersuchung der Asche der so lange von dem Meer entfernt gezogenen Pflanzen an Cadet, welcher darin gar kein Natron mehr, sondern nur Kali fand. — Daß das Natron noch in anderen Mineralien außer dem Kochsalz vorkommt, zeigte zuerst Kennedy zu Edinburg, der es 1797 in dem Basalt auffand. Klaproth bestätigte es; er, Vauquelin und Andere fanden es bald noch in verschiedenen Mineralien.

Vorkommen des Natrons.

Gehen wir jetzt über zu der Aufzählung der großen Menge von Versuchen, die Soda reiner, als sie aus der Asche von Strandpflanzen erhalten wird, aus dem Kochsalz zu gewinnen. Die Bemühungen in dieser Beziehung — von denen wir mehrere Vorschläge, die ohne alle Wirkung geblieben sind, und selbst mit den früher gebräuchlicheren Verfahrungsweisen in keinem Zusammenhange stehen, übergehen — zerfallen im Wesentlichen in drei Richtungen; man suchte die Soda aus dem salpetersauren Salz zu gewinnen, in welches man das Kochsalz zuvor verwandelte, oder aus dem schwefelsauren, oder endlich aus dem Kochsalz direct.

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Die erste von diesen Methoden, die Bereitung der Soda durch Verpuffen salpetersauren Natrons mit Kohle, wurde schon von Duhamel und nach ihm von Marggraf angewandt (Seite 32 u. 33), allein nur um kleinere Mengen Soda darzustellen; zur Bereitung im Großen wurde sie nie versucht.

Duhamel schon hatte 1736 auch die vorgängige Verwandlung des Kochsalzes in Glaubersalz angewandt, um aus diesem die Soda abzuscheiden, durch Verwandlung in Schwefelnatrium und dann in essigsaures Natron, und Calciniren des letzteren. Marggraf verwandelte 1759 das Glauber-

Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

salz mittelst salpetersauren Kalkes in salpetersaures Natron, und dieses erst in kohlensaures; H. F. Delius 1783 das Glaubersalz erst in Schwefelnatrium und dieses in salpetersaures Natron. Die Verwandlung des Glaubersalzes in essigsaures Natron wurde noch mehrmals versucht, so schlug Crell 1778 vor, die Zersetzung mittelst essigsaurer Kalkerde, zu deren Bereitung man den unreinsten Essig nehmen könne, zu bewerkstelligen, und Kirwan 1789 die Anwendung des Bleizuckers zu gleichem Zweck. Die aus essigsaurem Natron dargestellte Soda war indeß stets zu kostbar. Hagen hatte deshalb schon 1768 angegeben, Glaubersalzlösung mittelst Pottasche zu zersetzen, wo zuerst schwefelsaures Kali und dann Soda auskrystallisire.

Alle diese Angaben führten nicht zu dem Resultat, Soda in solcher Menge und zu solchem Preise zu geben, wie es ein allgemeinerer Verbrauch derselben erforderte. Man wandte sich deshalb um 1780 anderen Methoden zu, von welchen man besseren Erfolg erwartete; diese gingen darauf aus, das Kochsalz direct zu zerlegen.

Den ersten Anlaß gab Scheele's Entdeckung, daß das Kochsalz durch Bleiglätte zerlegt wird; Salzlösung durch Bleiglätte langsam filtrirt, werde zu Aetznatron und dies an der Luft zu Soda. Diese Entdeckung wurde 1775 bekannt, wo sie Bergman in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen über Chemie als von Scheele herrührend mittheilte. In England wurde sie zuerst im Großen angewandt; 1782 meldete Kirwan, daß man in London nach ihr Soda bereite, und den bleihaltigen Rückstand als gelbe Farbe benutze. Auf eben dieses Verfahren nahm 1787 ein englischer Fabrikant Turner ein Patent, um nach ihm aus Seesalz und Bleiglätte sowohl Soda als eine gelbe und eine weiße Bleifarbe zu bereiten. Mehrere Chemiker, z. B. Göttling 1781 und Achard 1784, sprachen sich gegen diese Methode aus, ebenso wie noch zwei andere Verfahrungsweisen, Kochsalz zu zerlegen, welche Scheele entdeckt hatte, ohne dauernde Anwendung im Großen blieben. In den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1779 theilte dieser nämlich mit, daß auf Eisen, das mit Kochsalzlösung befeuchtet ist, nach einiger Zeit Soda effloreſcirt, und daß das Gleiche bei einem feuchten Gemenge aus Kochsalz und Kalk eintritt. (Auf dem letzteren Wege suchte Guyton de Morveau Soda im Großen zu gewinnen.) — Eine andere Verfahrungsweise schrieb Meyer in Stettin 1784 vor, nämlich Kochsalzlösung

direct durch Pottasche zu zersetzen, wo bei dem Abdampfen zuerst Chlorkalium und dann Pottasche anschieße (welche Zersetzung übrigens Bergman schon 1775 gekannt hatte). Genauere Angaben über die Ausführung dieser Methode gaben Meyer 1787 und Westrumb 1785. Alle diese Methoden führten indeß nicht dahin, eine der natürlichen Soda an Wohlfeilheit gleichkommende zu liefern, und der Preis von 24000 Livres, welchen die Pariser Akademie 1782 für die Lösung der Aufgabe ausgesetzt hatte, eine reine und im Preise den der natürlichen nicht übersteigende Soda aus Kochsalz zu gewinnen, wurde nicht errungen. Darstellung der Soda aus dem Kochsalz.

Erst die gebieterische Nothwendigkeit, in welcher sich Frankreich 1793 befand, wo die Einfuhr von Soda, die es bisher gänzlich aus Spanien erhalten hatte (nur etwa fünf Sodafabriken von sehr geringer Thätigkeit bestanden damals in Frankreich, deren erste von Guyton de Morveau 1783 errichtet worden war), wie die der Pottasche gehemmt war, und alle Pottasche, die Frankreich selbst erzeugen konnte, zur Salpeterbereitung verwendet wurde, — lehrte die Mittel kennen, aus Kochsalz in ergiebiger Weise Soda zu gewinnen. Auf das Anerbieten eines Fabrikanten, Carny's, hin decretirte der Wohlfahrtsausschuß 1794, daß über alle Sodafabriken die genauesten Angaben ihm mitzutheilen seien. Leblanc, Dizé und Shée waren die ersten, welche diesem Aufruf Folge leisteten, und die Grundsätze, auf welche eine Sodafabrik zu errichten sie damals gerade im Begriffe waren, der allgemeinen Benutzung überließen. Ihr Verfahren, schwefelsaures Natron durch Glühen mit kohlensaurem Kalk und Kohle zu zersetzen, wurde von der durch den Wohlfahrtsausschuß zur Prüfung ernannten Commission (Lelièvre, Pelletier, d'Arcet und Giroud) für das zweckmäßigste erklärt, und ist das jetzt noch fast ausschließlich angewandte.

Was die Ansichten über die Constitution des Natrons und die Erkenntniß des Natriums und mehrerer seiner Verbindungen angeht, so verweise ich auf das in dem III. Theile, Seite 56 bis 60, hinsichtlich der Ansichten über die Constitution der Alkalien Gesagte, und auf die Geschichte des Kaliums, Seite 11 bis 18 in diesem Theil. Die Erforschung des Natriums ging mit der des Kaliums vollkommen Hand in Hand. Natrium.

Das doppelt kohlensaure Natron entdeckte V. Rose der jüngere 1801. Bis dahin hielten viele Chemiker das leicht krystallisirende einfach kohlen- Doppelt kohlens. Natron.

saure Natron für ebenso gesättigt mit Kohlensäure, wie das leicht krystallisirende doppelt kohlensaure Kali gesättigt sei.

Schwefelsaures Natron.

Das schwefelsaure Natron beschrieb zuerst Glauber in seiner Schrift de natura salium (1658); er stellte es dar aus dem Rückstande, welcher bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz mittelst Vitriol oder Schwefelsäure bleibt, und empfahl es dringend zu äußerlichem und innerlichem Gebrauch. Als sal mirabile bezeichnete er es selbst; sal mirabile Glauberi oder Glaubersalz nannten es seine Nachfolger. Daß er es durch Kohle zu Schwefelleber umwandeln konnte, und die auflösende Kraft derselben auf Metalle kannte, wurde bereits Seite 21 f. erwähnt. Hiermit war auch Kunkel bekannt, der in seinem Laboratorium chymicum (1716 publicirt) außerdem versichert, das als Glaubersalz bezeichnete Präparat sei schon hundert Jahre vor Glauber bei dem Hause Sachsen (welches viele chemische und alchemistische Processe und Vorschriften geheim hielt) bekannt gewesen. — Aus Salzsolen scheint das Glaubersalz im Großen am frühesten zu Friedrichshall im Hildburghausischen bereitet worden zu sein; das hier gewonnene wurde seit 1767 als sal aperitivum Fridericianum oder Friedrichssalz verbreitet.

Salpetersaures Natron.

Das salpetersaure Natron ist in der Beziehung historisch merkwürdig, weil seine von der Form des gewöhnlichen Salpeters abweichende Krystallgestalt wesentlich dazu beitrug, das Natron von dem Kali unterscheiden zu lassen. — Johann Bohn (geboren 1640, starb 1708 als Professor der Arzneiwissenschaft zu Leipzig) spricht zuerst deutlich von dem würfligen Salpeter, der bei der Bereitung des Königswassers durch Destillation des Kochsalzes mit Salpetersäure entsteht, in den Actis eruditorum 1683 und weitläufiger in seinen Dissertationibus chymico-physicis (1685). In der letzteren Schrift sagt er: Inter alios aquam regiam parandi modos hic pluribus innotescit, ut spiritus nitri a sale communi cohobetur; — — quippe sal in fundo retortae remanens, si crystallisetur, figuram quidem salis cubicam prae se fert, quantum quantum tamen est, nitrum evasit, quod ejus inflammabilitas, sapor ac spiritus inde elicere jubent. Auch Boyle spricht von der Entstehung würfligen Salpeters bei dieser Operation. Nachher machte Stahl wieder darauf aufmerksam in seiner »ausführlichen Betrachtung u. s. w. von den Salzen« (1723): »Wenn man einen spiritum nitri von gemeinem Saltz abziehet, oder vielmehr den Saltz-spiritum dadurch herübertreibt, bis zur

völligen Trockne: das überbleibende Saltzwesen mit Wasser zerläßt, und wieder bescheidentlich krystalliſiret, so setzet es, zwar nicht alle, doch viele, viereckigte Krystallen. Nicht von dem gemeinen Saltz; massen sie auf Kohlen wie ein ander nitrum verpuffen, auch sonsten an Geschmack sich recht salpetricht bezeigen.«

Arfvedson entdeckte das Lithium 1817 in Berzelius' Laboratorium. Er fand es zuerst im Petalit, dann auch im Spodumen und Lepidolith. In Mineralquellen fand es zuerst Berzelius 1825, in dem Karlsbader, Marienbader und Franzensbrunner Wasser. Die rothe Färbung, welche es der Flamme mittheilt, entdeckte C. G. Gmelin 1818. Lithion.

Geschichte der einzelnen Erden.

Die Geschichte der Erden im Allgemeinen, eine Uebersicht über die Entdeckung derselben und über die Ansichten hinsichtlich ihrer Constitution, ist im vorigen Theile, Seite 23 bis 61, gegeben worden. Das dort Mitgetheilte findet seine Vervollständigung in folgenden Angaben über die Untersuchung der einzelnen Erden.

Baryterde. Schwerspath.

Die Kenntniß der Barytverbindungen leitet sich von der des Schwerspaths ab; auf das letztere Mineral wurde man im Anfange des 17. Jahrhunderts aufmerksam, wegen seiner Eigenschaft, mit verbrennlichen Substanzen geglüht phosphorescirend zu werden. Diese Eigenthümlichkeit entdeckte ein Schuster zu Bologna, Vincentius Casciorolus, und machte sie 1602 einem dortigen Alchemisten Scipio Begatello und dem Mathematiker Maginus bekannt, welcher letztere durch Versendung vieler zubereiteter Leuchtsteine wesentlich zu ihrer Bekanntwerdung beitrug. Casciorolus nannte den Leuchtstein lapis solaris; da das neue Präparat aber hauptsächlich zu Bologna angefertigt wurde, so erhielt es den Namen Bologneser oder Bononischer Stein. Daß man ihn durch Glühen des später als Schwerspath benannten Minerals mit verbrennlichen Substanzen (Eiweiß und Kohlenstaub wurden zuerst angewandt) erhalte, veröffentlichte zuerst Peter Potier (latinisirt Poterius), ein französischer Chemiker, der aber in Bologna lebte, in seiner Pharmacopoea spagyrica (1622).

Das Mineral, welches diesen Leuchtstein liefert, wurde gleichfalls Bologneserstein oder Bologneserspath genannt. Wallerius hielt es um die Mitte des vorigen Jahrhunderts für eine Art Gyps, und nannte es gypsum spathosum, Cronstedt unterschied es als eine besondere Spe-

cies, und nannte ihn wegen seiner Schwere marmor metallicum. Was seine Bestandtheile seien, blieb lange unerforscht. Nur daß in ihm Schwefelsäure enthalten ist, hatte Marggraf herausgebracht, welcher 1750 in den Schriften der Berliner Akademie eine Untersuchung über die Steine, die durch Calcination mit Kohlen phosphoreścirend werden, publicirte. Schwerspath.

Marggraf zählte hier den Bologneserstein zu den schweren Flußspathen; er erkannte, daß aus ihm durch Glühen mit Kohle eine erdige Schwefelleber entsteht, daß also in ihm Schwefelsäure enthalten sein müsse; diese wies er auch nach, indem er den Schwerspath mit fixem Alkali calcinirte, und schwefelsaures Kali darstellte. Die Erde des Schwerspaths hielt er für Kalkerde. Marggraf's Verwechselung des Schwerspaths mit dem Flußspath ließ indeß Viele glauben, diese Resultate beziehen sich gar nicht auf ersteren, und so meinte noch 1760 der in der mineralogischen Chemie sonst wohlbewanderte J. H. G. von Justi, in seinen »gesammelten chemischen Schriften«: »Unsere Probirkunst hat hier ihre Grenzen, und unsere Schmelzkunst weiß keinen Proceß, wodurch diesem Spathe etwas abgewonnen werden könnte. Viele gründliche Chemisten und geschickte Probirer haben hier ihre Kunst vergeblich angewendet.« Die Bestandtheile desselben wurden auch erst nachgewiesen, nachdem Scheele die Baryterde entdeckt hatte.

Scheele arbeitete bei seiner Untersuchung des Braunsteins, die er 1774 publicirte, mit solchen Stücken desselben, welche Baryt eingesprengt enthielten. Er erkannte, daß er hier eine eigenthümliche Erde vor sich hatte, und bestimmte ihre Eigenschaften. Er gab an, daß sie mit Schwefelsäure ein unlösliches Salz bilde, welches nur durch Calcination mit Kohle und Alkali zersetzt werden könne; er stellte das salpetersaure und das salzsaure Salz dar, und gab an, daß kein Alkali diese zersetze, wohl aber alle schwefelsauren Salze und die kohlensauren Alkalien. Scheele wußte jedoch nicht, daß diese neue Erde die Basis des Schwerspaths ist; diese Entdeckung machte Gahn, wie Bergman in der von ihm besorgten Ausgabe der Scheffer'schen Vorlesungen (1775) anführt. Zu dieser Zeit untersuchte auch Monnet den Schwerspath, glaubte aber irriger Weise, es sei darin nicht Schwefelsäure, sondern Schwefel enthalten, das Mineral sei eine mit Schwefel gesättigte Erde; die Basis darin hielt er für Kalkerde, welche jedoch von der gewöhnlichen etwas verschieden sei. Scheele stellte nach Gahn's Entdeckung aus dem Schwerspath größere Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath.

Auffindung einer besonderen Erde im Schwerspath.

Mengen der neuen Erde dar, wie er schon in seiner Abhandlung über die Arsenikſäure (1775) gelegentlich anführt, und machte die damit angestellten vollständigeren Versuche 1779 in den Schriften der Berliner Gesellschaft naturforschender Freunde bekannt. — Bergman und Scheele glaubten, der Schwerspath lasse sich nur durch Glühen mit Kohle, oder mit Kohle und Alkali, zerlegen; Wiegleb zeigte 1783, daß auch Calcination mit firem Alkali, wie schon Marggraf angegeben hatte, diesen Erfolg hervorbringe.

Daß man die Baryterde wohl auch in Verbindung mit Kohlensäure natürlich vorkommend finden werde, hatte Bergman schon in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782) vermuthet, und Dr. Withering entdeckte auch 1783 ein diese Bestandtheile enthaltendes Mineral bei Leadhills in Schottland. Werner gab ihm den Namen Witherit. Withering bemerkte, daß der natürliche kohlensaure Baryt bei dem Glühen keine Kohlensäure entwickelt, was doch von dem künstlich dargestellten angegeben war, und er betrachtete als Ursache dieser Verschiedenheit den Wassergehalt des letzteren. Priestley zeigte hierauf (1788), daß auch der Witherit beim Glühen die Kohlensäure verliert, wenn man dabei Wasserdämpfe über ihn leitet.

Die Darstellung der Baryterde durch Glühen des salpetersauren Salzes schlugen Fourcroy und Vauquelin 1797 vor. Daß Baryterde aus ihrer wässerigen Auflösung in Krystallen anschießt, beobachtete B. Pelletier 1794. — Den salzsauren Baryt versuchte als Heilmittel Crawford 1787.

Bergman benutzte die löslichen Barytsalze sogleich als Reagentien auf Schwefelsäure. Darauf, daß auch concentirte Salzsäure in salzsaurem Baryt einen Niederschlag hervorbringen kann, machte zuerst Westrumb 1790 aufmerksam.

Benennung.

Nach der Entdeckung der neuen Erde benannte sie Bergman als terra ponderosa, Schwererde. Aus der griechischen Sprache entlehnte Guyton de Morveau auf dieselbe Eigenschaft hin 1779 den Namen barote (βαρύς, schwer), welcher in Baryt verändert in die antiphlogistische Nomenclatur überging. Als man den Baryt für das Oxyd eines Metalls erkannte, wurde dieses als Baryum bezeichnet; Clarke, Professor der Chemie zu Cambridge, verwarf 1816 diesen Namen, weil der Baryt zwar im Vergleich zu den Erden schwer, das Baryum aber im

Vergleich zu den Metallen leicht sei; er schlug dafür den Namen Plutonium vor.

Bergman war in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782) geneigt, den Baryt für den Kalk eines Metalls zu halten, seiner großen specifischen Schwere wegen, und weil die Auflösung seiner Salze durch Blutlaugensalz gefällt werde. Meyer in Stettin behauptete dagegen 1786, diese Fällung rühre von einem Schwefelsäuregehalt des Blutlaugensalzes her. Auch Lavoisier fand es 1785 wahrscheinlich (in einer Abhandlung über die Wirkungen des Sauerstoffgasgebläses), daß der Baryt ein Metalloxyd sei, da er eben solche Erscheinungen, wie diese Oxyde, bei starker Hitze zeige; und auch B. Pelletier theilte diese Ansicht. Ich habe hierüber bereits früher berichtet, sowie auch über die irrigen Versuche zur Darstellung der Erdmetalle, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts bekannt wurden (vergl. Thl. III, Seite 56 ff.). Die Metallisation des Baryts und der anderen Erden gelang indeß erst, nachdem durch H. Davy 1807 die Zusammensetzung der Alkalien entdeckt und zugleich die Ansicht ausgesprochen worden war, auch die Erden seien sauerstoffhaltig. Die ersten Versuche, welche darüber (März 1808) bekannt wurden, waren die von Seebeck; er gab an, aus Kalk-, Baryt-, Talk- und Thonerde, die mit Quecksilber in Berührung waren, durch die galvanische Batterie Amalgame enthalten zu haben, welche mit Wasser ähnliche Erscheinungen wie das Natriumamalgam zeigten. Mit der Kieselerde glückte ihm dies nicht; doch ließ er es unentschieden, ob nicht auch bei den ersteren Erden ein kleiner Gehalt an Alkali jene Erscheinung hervorgebracht habe. Auch Trommsdorff wollte sich zu gleicher Zeit von der Gewinnung eines Metalls aus jenen Erden mittels Quecksilbers und der galvanischen Elektricität überzeugt haben. Göttling berichtete (Junius 1808), aus kohlensaurem Baryt unmittelbar durch den Galvanismus Metallkügelchen erhalten zu haben, gab jedoch auch einen Hinterhalt von Alkali als möglich zu; aus kohlensaurer Kalk- oder Talkerde erhielt er nichts. Constitution.

H. Davy selbst stellte im Anfange des Jahres 1808 viele Versuche an, die Metalle des Baryts und der anderen Erden im reinen Zustande zu erhalten, jedoch ohne seinen Zweck vollkommen zu erreichen; er unterwarf die Erden allein oder mit verschiedenen Zusätzen der Einwirkung der galvanischen Elektricität; er erhielt Amalgame der Erdmetalle, indem er

Constitution. die Erden mit Queckſilberoxyd gemiſcht anwandte. Anfangs Juni erhielt er die Nachricht von Berzelius, es ſei dieſem in Verbindung mit Dr. Pontin gelungen, aus Baryt und Kalk mit Queckſilber durch Galvanismus die Amalgame ihrer Metalle darzuſtellen. Davy bereitete jetzt dieſe Amalgame mit Baryt-, Strontian-, Kalk- und Magneſiametall, und ſtellte durch Abdeſtilliren des Queckſilbers die Metalle ſelbſt im reineren Zuſtande dar. Bei der Thonerde, Zirkonerde, Beryllerde und Kieſelerde glaubte er gleichfalls auf dieſe Weiſe Zerlegung bewirken zu können; die Reſultate waren indeß ſehr ungenügend.

Ueber die Verbindung der Baryterde mit Sauerſtoff. Bald nachdem man gelernt hatte, die Erden zu desoxydiren, entdeckte man auch, daß einige von ihnen noch einer weiteren Verbindung mit Sauerſtoff fähig ſind. Schon früher waren hierher gehörende Behauptungen aufgeſtellt worden. Humboldt ſuchte 1798 zu zeigen, daß die Erden, namentlich Baryt, Kalk und Thonerde, in feuchtem Zuſtande das Vermögen haben, die Atmoſphäre zu zerſetzen, ihr den Sauerſtoff zu entziehen und den Stickſtoff rein zurückzulaſſen. Es ſei möglich, daß die Erden ſelbſt ſich hierbei mit dem Sauerſtoff verbinden, aber auch, daß ſie nur eine Oxydation des vorhandenen Waſſers veranlaſſen. Daß ſich Kohlenſäure bildet, wenn Dammerde mit atmoſphäriſcher Luft in Berührung iſt, hatte kurz vorher Theodor von Sauſſure bemerkt; daß der Sauerſtoff der Luft hierbei verſchwindet, hatte Ingenhouß hervorgehoben. Th. von Sauſſure widerſprach ſogleich Humboldt's Ausſage, und behauptete, der Sauerſtoff der Luft verſchwinde zwar, wenn ſie mit Erde, welche vegetabiliſche Subſtanzen enthalte, in Berührung ſei, aber nicht in Berührung mit reinen Erden. Van Mons beſtätigte inzwiſchen Humboldt's Entdeckung, zu deren Bekräftigung auch ältere Beobachtungen zuſammengeſtellt wurden. Auf dieſe vermeintliche Eigenſchaft der Erden, ſich mit Sauerſtoff verbinden zu können, ſtützte ſich auch Girtanner 1800, als er behauptete, das Waſſer, wenn man es über glühende Erden leite, werde durch Verluſt an Sauerſtoff zu Stickſtoff (vergl. S. 217 des III. Theils). Die Richtigkeit der Sauſſure'ſchen Erklärung wurde indeß bald anerkannt, namentlich da Berthollet 1800 in einer Kritik der Girtanner'ſchen Behauptung ſich auch zugleich gegen die Sauerſtoffabſorption durch Erden ausſprach, und zur Unterſtützung ſeines Urtheils genaue Verſuche verſchiedener Beobachter zuſammenſtellte. — Nachdem Gay-Luſſac und Thénard wahrgenommen hatten, daß das Kali und das

Natron Hyperoxyde bilden können, fanden sie auch (1810), daß der Baryt unter Mitwirkung von Wärme Sauerstoff absorbiren kann; sie stellten so das Baryumhyperoxyd dar. Die Hyperoxyde von Strontium und Calcium stellte später (1818) Thénard mittelst des Wasserstoffhyperoxyds dar.

Strontianerde.

Bald nach der Entdeckung des natürlichen kohlensauren Baryts glaubte man diesen auch bei Strontian in Schottland zu finden; daß das hier vorkommende Mineral eine eigenthümliche Erde enthalte, vermuthete zuerst Crawford, in einer Schrift über die medicinischen Eigenschaften des salzsauren Baryts, 1790. Die Versuche, auf welche hin er diese Vermuthung faßte, wurden, wie er angiebt, durch Cruikshank angestellt. Klaproth scheint hiervon nichts gewußt zu haben, als er 1793 eine Vergleichung zwischen dem kohlensauren Baryt und jenem Mineral von Strontian veröffentlichte, worin die Eigenthümlichkeit der Strontianerde nachgewiesen wurde. In demselben Jahre las Dr. Hope eine Abhandlung über diesen Gegenstand vor der Edinburger Societät, worin er die Strontianerde gleichfalls als eine eigenthümliche erkannte, und ihre Salze genauer beschrieb. Hope hatte seine Versuche bereits 1791 begonnen, aber erst 1798 wurden sie vollständig publicirt. — Daß in dem meisten Schwerspath auch schwefelsaurer Strontian enthalten ist, entdeckte Lowitz 1795.

Kalkerde.

Die frühe Anwendung des Mörtels zum Bauen zeigt, in wie entfernten Zeiten man den Kalk, und das Brennen der Kalksteine, gekannt haben muß. Ueber die Verwandlung des kohlensauren Kalkes in Aetzkalk und über die Eigenschaften des letzteren geben Dioskorides und Plinius im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung zuerst nähere Auskunft.

Aetzkalk.

Nach Dioskorides wird der Aetzkalk (ἄσβεστος, ungelöschter, heißt er bei ihm) aus Muschelschalen bereitet, indem man sie bis zum völligen Weißwerden glüht, oder aus Kalksteinen, oder aus Marmor; und den aus dem letzteren dargestellten ziehe man vor. Er spricht von der kaustischen Eigenschaft des gebrannten Kalkes (vergl. Theil III, Seite 27 f.) und von der Behandlung desselben mit Wasser. Er giebt an, der ge-

Aetzkalk. brannte Kalk sei wirksamer, wenn er frisch sei und noch nicht durch Wasser benetzt.

Theophrast, um 300 vor Chr., sagt schon in seiner Schrift περὶ λίθων (über Steine), der Gyps (γύψος) sei eher von der Natur eines Steins, als einer Erde; wunderbar sei seine Zähigkeit und Wärme, wenn er befeuchtet werde. Man brauche ihn, mit Wasser benetzt, bei dem Bauen und zum Aneinanderfügen; man zerkleinere ihn, und rühre ihn mit Wasser mittelst Hölzer an, denn mit den Händen könne man dies nicht wegen der Hitze. Er sei sogleich zu gebrauchen, denn er werde schnell fest. Hier gehen wohl die Angaben auf Gyps und auf Kalkstein; Theophrast selbst sagt, der Gyps scheine die Natur des Kalkes zu haben. Dioskorides hebt nicht die Eigenschaft des gebrannten Kalkes, sich mit Wasser zu erhitzen, besonders hervor; doch muß er sie gekannt haben, da sich sonst die Benennung ἄσβεστος, ungelöschter Kalk, nicht wohl erklären läßt. Ausdrücklich sagt Plinius, der gebrannte Kalk entzünde sich gleichsam mit Wasser; mirum aliquid, postquam (calx) arserit, accendi aquis. — Die früheren Ansichten über den Unterschied zwischen mildem und ätzendem Kalk haben wir schon im III. Theil, Seite 27 bis 42 besprochen, und dort angegeben, wie Black die wahre Ursache dieser Verschiedenheit auffand.

Erkenntniß der Eigenschaften der Kalkerde. Die Veränderung, welche der Kalkstein durch das Feuer erleidet, daß er ätzend wird und sich mit Wasser erhitzt, gab nun das Merkmal ab, an welchem Alles erkannt wurde, was man als kalkicht bezeichnete. Sichrere Reagentien, welche die Gegenwart von Kalkerde anzeigen können, wurden erst viel später aufgefunden. Darauf, daß die Kalkerde aus ihrer Auflösung in Säuren, z. B. in Essig, durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird, machte Boyle in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675) aufmerksam. Nach der Entdeckung der Kleesäure 1776 priesen sie mehrere Chemiker als das beste Reagens auf Kalkerde, während andere sie als ein unsicheres Reagens ansahen, weil sie bei Gegenwart starker Säuren keinen Niederschlag erhielten. Daß Kleesäure bei der Mitanwendung des Ammoniaks den Kalk sicher nachweise, zeigte Darracq (1801). Die rothe Färbung, welche der salzsaure Kalk der Flamme des Weingeistes mittheilt, beobachtete 1796 G. F. Ribbentrop.

Die Unterscheidung der Kalkerde von anderen Erdarten haben wir

schon im III. Theil, Seite 53, besprochen; ebenso wurden dort schon (S. 55 bis 60) und in diesem Theile, S. 45 f., die früheren Ansichten über ihre Constitution und nähere Angaben über ihre Reduction mitgetheilt.

Was den kohlensauren Kalk betrifft, so wurde seine Zusammensetzung zuerst durch Black 1755 dargethan (vergl. die Ansichten über die Kaustici-tät des Kalkes, Seite 28 bis 42 im III. Theil). Besonders zu besprechen sind hier nur noch die Untersuchungen über die Zusammensetzung des Kalkspaths und des Arragonits. Kohlensaurer Kalk.

Werner unterschied zuerst 1788 den Arragonit und den Kalkspath wegen ihrer verschiedenen physikalischen Eigenschaften, und Hauy zeigte später, daß ihre Krystallformen unter einander vollkommen verschieden sind. Klaproth untersuchte 1788 den Arragonit, und fand in ihm Kohlensäure und Kalk in demselben Verhältniß, wie im Kalkspath; ebenso Fourcroy und Vauquelin 1803, Bucholz 1804, Thénard 1800 und mit Biot 1807, u. A. Die Ursache des Unterschiedes beider Mineralien blieb unbekannt; Kirwan's schon 1794 geäußerte Vermuthung, der Arragonit möge kohlensauren Strontian enthalten, blieb unbewiesen, namentlich da Thénard gerade diesen Bestandtheil vergeblich aufsuchte; ebenso wenig wurde die Verschiedenheit durch Holme's Ansicht erklärt, der Arragonit enthalte etwa 1 Procent Wasser, und dieses verursache sein Zerspringen in der Hitze und seine von denen des Kalkspaths abweichende Eigenschaften. Stromeyer suchte 1813 abermals nach einem Strontiangehalt im Arragonit, nachdem er vorher in den verschiedenen Strontianiten stets auch einen Gehalt an kohlensaurem Kalk erkannt hatte. In der That fand er in allen von ihm auf Strontian untersuchten Arragoniten diesen Bestandtheil, und von vielen Chemikern wurde der Gehalt an ihm als Ursache der Verschiedenheit des Arragonits vom Kalkspath anerkannt, obgleich Bucholz u. A. in einigen Arragoniten keinen Strontian auffinden konnten. Daß kein Strontiangehalt dazu nöthig ist, daß der kohlensaure Kalk die Arragonitform annimmt, sondern daß dies allein von der Temperatur abhängt, bei welcher er krystallisirt, zeigte G. Rose 1839.

Daß der kohlensaure Kalk in Wasser, welches Kohlensäure enthält, löslich ist, entdeckte Cavendish 1767.

Chlorcalcium.

Isaac Hollandus im 14. Jahrhundert kannte bereits den Körper, der bei der Destillation des Salmiaks mit Kalk zurückbleibt, und nannte es sal ammoniacum fixum. Basilius Valentinus spricht gleichfalls vom Schmelzen des Salmiaks mit Kalk, ohne indeß anzugeben, was sich dabei bildet. Für die durch Zerfließen des salzsauren Kalkes entstehende Flüssigkeit war im 17. Jahrhundert die Bezeichnung oleum calcis gebräuchlich. — Daß concentrirte Auflösungen von salzsaurem Kalk und fixem Alkali beim Zusammengießen coaguliren, beobachtete zuerst der Italiener Franz Lana 1686; der Versuch wurde lange als »das chemische Wunderwerk« bezeichnet. — Daß der geschmolzene salzsaure Kalk phosphorescirend ist, entdeckte Homberg 1693; das Präparat wurde hiernach als Homberg'scher Phosphor bezeichnet.

Salpetersaurer Kalk.

Der salpetersaure Kalk wurde zuerst durch Christoph Adolph Baldewein (bekannter unter dem latinisirten Namen Balduinus oder Balduin, Amtmann zu Großenhain in Sachsen) bekannt. Dieser wollte zu alchemistischen Zwecken das unbekannte Etwas auffangen, welches die Hermetiker den spiritus mundi (vergl. II. Theil, Seite 230) nannten, und von dem sie glaubten, es sei in der Luft enthalten und könne zur Bereitung des Steines der Weisen dienen. Unter verschiedenen Stoffen, welche Balduin zum Auffangen dieses Weltgeistes anwandte, gebrauchte er auch eine Auflösung von Kreide in Salpetersäure, die er für sehr wirksam hielt, weil sie die Feuchtigkeit der Luft rasch anzieht. Als eine Retorte, worin das Salz zur Trockne calcinirt worden war, zufällig zerbrach, bemerkte Balduin, daß die den Trümmern anhängende Materie im Dunkeln leuchtete, wenn sie vorher den Sonnenstrahlen ausgesetzt gewesen war. Diese Eigenschaft des nach ihm lange als Balduin'scher Phosphor bezeichneten Präparates machte er 1674 in den Schriften der Gesellschaft deutscher Naturforscher und in einer eigenen Abhandlung Phosphorus hermeticus sive magnes luminaris bekannt. Die Bereitung wollte Balduin anfangs geheim halten, Kunkel gelang es indeß bald, diesen Phosphor nachzumachen, wie er in seinem (1716 publicirten) Laboratorium chymicum erzählt; auch Boyle war mit der Darstellung dieses Salzes bekannt. Bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur wurde es meist als Kalksalpeter, Mauersalpeter oder erdiger Salpeter unterschieden.

Schwefelsaurer Kalk.

Schon die Alten betrachteten den Gyps als eine dem Kalk nahe stehende Substanz (vergl. Theophrast's Meinung, Seite 48); cognata calci res gypsum est, sagt Plinius. Diese Ansicht ging indeß nicht aus der Kenntniß hervor, daß in dem Gyps Kalk enthalten ist, sondern aus der Wahrnehmung, daß der Gyps wie der rohe Kalkstein durch das Brennen mürbe wird. Daß gebrannter Gyps mit Wasser schnell erhärtet, wußten Theophrast (vergl. am eben angeführten Orte) und Plinius; madido statim utendum est, quoniam celerrime coit ac siccatur, sagt der letztere. — Agricola betrachtete den Gyps als aus dem Kalk entstanden, weil der erstere in dem letzteren vorkomme. Saxum calcis parens est gypsi; quod in montibus Misenae, qui sunt ad Salam, licet conspicere, ubi venae gypsi per saxa calcis vagantur, drückt er sich in seiner Schrift de natura fossilium aus.

So wurden Kalk und Gyps lange Zeit hindurch für ähnliche Substanzen gehalten, ohne daß man den wahren Unterschied zwischen ihnen einsah. Beide wurden von einander als verschiedene Erdarten getrennt durch Pott, in seiner Lithogeognosia (1746). Er erwähnte hier, daß mehrere Chemiker die Verbindung der Schwefelsäure mit der Kalkerde als wahren Gyps betrachten, und gypsum arte factum nennen; doch glaubte er, zwischen diesem und dem natürlichen Gyps Unterschiede zu finden. Der Niederschlag aus Schwefelsäure mit Kalkerde wurde im 18. Jahrhundert gewöhnlich als Selenit (von Selene, Mond) bezeichnet, an ein weiß glänzendes Mineral erinnernd, dessen unter dieser Benennung schon Dioskorides und Plinius erwähnen, und welches wahrscheinlich eine Art Gyps war; jener Niederschlag wurde so genannt, noch ehe man wußte, daß er wirklich mit dem Gyps gleich zusammengesetzt ist. Von einem bei der Untersuchung von Mineralwasser erhaltenen Selenit gab übrigens der Engländer Benjamin Allen in seiner Natural history of mineral Waters of Great Britain schon 1711 an, er enthalte Schwefelsäure und Kalkerde.

Der künstlich dargestellte schwefelsaure Kalk wurde also von dem natürlich vorkommenden von den meisten Chemikern als verschieden betrachtet; während die Zusammensetzung des ersteren bekannt war, blieb die des zweiten im Dunkel. Daß in dem natürlichen Gyps Vitriolsäure enthalten sei, behauptete Macquer 1747; seiner Meinung nach besteht der Gyps aus zwei Substanzen, deren eine durch das Feuer verändert wird

Schwefelsaurer Kalk.

wie der Kalk, während die andere unverändert bleibt, ebenso wie der Mörtel aus Kalk und Sand bestehe. Die Vitriolsäure befindet sich nach Macquer in dem Bestandtheil, den das Feuer nicht verändert. Den kalkartigen Bestandtheil des Gypses hielt jedoch Macquer für verschieden von der gewöhnlichen Kalkerde. Endlich bewies Marggraf 1750, daß der Gyps aus Schwefelsäure und Kalkerde bestehe, durch Zerlegung des Gypses mit Weinsteinsalz, und durch Vergleichung der Eigenschaften des künstlichen Selenits mit denen des Gypses. Ganz dasselbe bewies Lavoisier 1768, der noch außerdem zeigte, daß das Erhärten des gebrannten Gypses mit Wasser auf der Verwandlung des letzteren in Krystallwasser beruht.

Schwefelcalcium.

Unreines Schwefelcalcium scheint Fr. Hoffmann dargestellt zu haben, dessen Demonstrationes physicae curiosae (1700) die Wahrnehmung enthalten, auch ein in Deutschland vorkommendes Mineral (Gyps?) könne ähnlich wie der Bologneserstein zu einem Phosphor gemacht werden; bestimmt sagt Marggraf 1750, daß der Gyps durch Calciniren mit brennbaren Substanzen zu einem Leuchtstein wird. Einen solchen durch Glühen von Kalk (calcinirten Austerschalen) mit Schwefel zu bereiten, lehrte der Engländer Canton 1768; das so dargestellte Präparat erhielt den Namen des Canton'schen Phosphors.

Bittererde.

Zur Entdeckung der Bittererde gab die Einführung einiger sie enthaltender Arzneien Anlaß, der magnesia alba und des Bittersalzes.

Bekanntwerden des Bittersalzes.

Das Bittersalz wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt. Nehemias Grew stellte es aus dem Wasser der Epsomer Mineralquelle dar, und beschrieb es in seiner Schrift de salis cathartici in aquis Ebshamensibus et aliis contenti natura et usu (1695). Aus jener Zeit stammen die Namen sal anglicum, englisches Salz, Epsomsalz, sal catharticum für das Bittersalz. Der Gebrauch desselben nahm zu, als man es bald auch in anderen englischen Quellen entdeckte; Georg und Franz Moult stellten es von 1700 an in großer Menge aus dem Wasser von Shootershill in Kent dar. Der Preis des Salzes wurde dadurch heruntergedrückt, daß im Jahre 1710 ein gewisser Engländer Hoy entdeckte, dasselbe sei in der Mutterlauge des Seesalzes

enthalten, oder könne daraus durch Vermischung mit Eisenvitriol erhalten werden. In Deutschland gab zuerst Fr. Hoffmann 1717 Anlaß, daß das Bittersalz aus dem Sedlitzer Wasser dargestellt wurde; er berichtet auch, daß schon damals dieses Salz in England und auch in Thüringen aus der Mutterlauge von Salzwerken in Menge bereitet wurde. Die Saidschützer Quelle wurde 1726 entdeckt.

Bekanntwerden der magnesia alba.

Im Anfange des 18. Jahrhunderts wurde noch ein bittererdehaltiges Präparat bekannt. Unter dem Namen magnesia alba oder Pulver des Grafen von Palma wurde ein von einem römischen Domherrn entdecktes Mittel verbreitet, dessen Zubereitung einige Jahre hindurch unbekannt blieb. Welche Aehnlichkeit man zwischen dieser Substanz und dem Braunsteine, der magnesia nigra, gefunden haben mochte, daß man den Namen des letzteren auf die erstere übertrug, weiß ich nicht. Der Gießener Professor Valentini veröffentlichte 1707 in einer Dissertatio de magnesia alba, sie werde durch Einkochen, Glühen und Auslaugen der Salpetermutterlauge gewonnen. Diese Vorschrift wurde anerkannt; bald darauf aber (1709) lehrte der Jenaer Professor Slevogt die weiße Magnesia noch in anderer Weise bereiten, durch Präcipitation der Salpetermutterlauge mit fixem Alkali. Dies so dargestellte Präparat wurde auch als pulvis praecipitans nitrosus und magnesia nitri bezeichnet; als ein sehr wechselndes Gemisch von kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde hatte es höchst unsichere medicinische Wirkung; dasselbe war mit der Magnesia der Fall, welche Fr. Hoffmann bereiten lehrte. In seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) spricht dieser von der Darstellung und den Eigenschaften der magnesia alba; aus der Salpetermutterlauge werde sie auf trocknem Wege dargestellt durch Glühen, leichter auf dem nassen Wege durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure oder fixen Alkali's. Er verwechselt also hier den Gyps mit der unreinen Magnesia; obgleich er kurz vorher sagt, die Magnesia unterscheide sich von dem Kalk, sofern die erstere mit Schwefelsäure ein (lösliches) Salz bilde, der letztere aber nicht. An einer anderen Stelle derselben Schrift stellt er mit der Magnesia aus der Salpetermutterlauge die Erde zusammen, welche aus der Kochsalzmutterlauge durch fixes Alkali gefällt werden könne, und macht darauf aufmerksam, daß diese Erde auch in dem Bittersalz enthalten sei. Von diesem letzteren Salze sagt er noch in seiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwasser (1724), es bestehe aus Magnesia und Schwefel-

Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen.

säure, denn durch Auflösen der ersteren in der letzteren erhalte man ein Salz, welches dem Epsomer und Sedlitzer Salz vollkommen gleich sei.

Fr. Hoffmann erkannte also, daß in der Mutterlauge des Salpeters, des Kochsalzes und in dem Bittersalz dieselbe Erde enthalten ist; während er in Beziehung auf das Heilmittel magnesia alba einmal fälschlich angiebt, dasselbe könne auch durch Präcipitation mittelst Schwefelsäure gewonnen werden, hebt er sonst öfters hervor, daß die Magnesiaerde mit Schwefelsäure ein lösliches Salz gebe. Er behauptet ausdrücklich, die Magnesia sei vom Kalk verschieden; in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum sagt er: Haec subtilior differt a calce viva cruda et rudiori; — — est alcali longe tenerius et subtilius ipsa adusta calce. In seiner Schrift über das Sedlitzer Bitterwasser bezeichnet er die Magnesia als eine alkalische Erde, welche dem Kalk ähnlich sei; die Wirkungen des Bittersalzes rühren nach ihm her a solidiori terreo-alcalinae indolis elemento, quod ad lapidis calcarii naturam accedit, und er wiederholt: Videmus, hanc terram (magnesiam) esse valde alcalinae naturae. — Er stellte übrigens auch schon die Magnesia reiner dar, indem er sie aus dem krystallisirten Bittersalz durch Alkali ausfällte.

Die Aehnlichkeit der Bittererde mit der Kalkerde, die auch Hoffmann manchmal getäuscht hatte, ließ noch viele andere Chemiker in den Irrthum verfallen, beide Erden als identisch zu betrachten, während andere die Basis der Magnesiasalze mit wahrem Alkali verwechselten. So glaubte Boulduc 1718 das Epsomsalz künstlich bereiten zu können, indem er Alaun mit Kali behandelte, wobei sich schwefelsaures Kali bildete, das er für jenes Salz hielt. Ebenso wurde das Bittersalz häufig für identisch mit Glaubersalz gehalten, obgleich schon Fr. Hoffmann auf ihren Unterschied aufmerksam machte; wir haben bereits (S. 33 f.) berichtet, wie manche Chemiker die Basis des Kochsalzes und die Bittererde mit einander verwechselten. Neumann behauptete dagegen, die magnesia alba sei nichts als Kalkerde, und gab Vorschriften, sie aus einer künstlich dargestellten Mutterlauge (einer Auflösung von Kalkerde in Salpetersäure und Salzsäure) zu präcipitiren.

Die Verschiedenheit der Magnesia (welche er durch Präcipitation aus dem Bittersalz darstellte) von der Kalkerde bewies endlich Black 1755. Als unterscheidende Merkmale betrachtete er die verschiedene Löslichkeit der schwefelsauren Salze, und des gebrannten Kalkes und der gebrannten

Magnesia in Wasser. Zugleich entdeckte er die Bestandtheile der eigentlichen (durch kohlensaures Alkali niedergeschlagenen) magnesia alba. Die Eigenthümlichkeit der Bittererde bestätigte dann Marggraf 1759, und Bergman gab 1775 eine vollständigere Untersuchung ihrer chemischen Eigenschaften. Erkenntniß der Bittererde als einer eigenthümlichen.

Black bezeichnete diese Erde als Magnesia; in Deutschland brauchte man außer diesem Namen noch andere: Erde aus dem Bittersalz, Bittersalzerde, Bittererde. Als Talkerde wurde sie zuerst von Werner bezeichnet. Hinsichtlich der Ansichten über ihre Constitution und hinsichtlich ihrer Reduction vgl. Thl. III, S. 58 bis 60, und S. 45 f. in diesem Theil. Nachdem die Magnesia als ein Oxyd erkannt worden war, schlug H. Davy für das darin enthaltene Metall die Benennung Magnium vor, da die Bezeichnung Magnesium dem Metall des Braunsteins zu Theil geworden war (vergl. Mangan). Wie übrigens für das letztere die abgekürzte Benennung Mangan gebräuchlicher wurde, ließ man auch die Bezeichnung Magnesium häufiger auf das Metall in der Bittererde gehen.

Aus dem Vorhergehenden geht hervor, wie die Existenz der Magnesia in Mineralquellen, in dem Seewasser und in der Mutterlauge des Salpeters und des Kochsalzes bekannt wurde. Im Mineralreiche fand sie zuerst Marggraf 1759 in dem Serpentinstein, und gleich darauf auch im Speckstein, Amianth und Talk. — Diese Mineralien waren vorher gewöhnlich zu den thonigen gerechnet worden; von dem Talk hatte Pott, der ihn 1746 untersuchte, geglaubt, er sei eine glasartige Erde, die mit Gypserde stark gemischt sei. In seiner zweiten Fortsetzung zur Lithogeognosie (1754) hatte er nochmals Untersuchungen über den Talk und den Speckstein veröffentlicht, ohne die Bittererde darin zu finden. — Das Vorkommen der phosphorsauren Magnesia in den Knochen entdeckten Fourcroy und Vauquelin 1803.

Das Erglühen der Bittererde mit Schwefelsäure beobachtete zuerst Westrumb 1784. Darauf daß die Bittererde mit dem Ammoniak Doppelsalze bilden kann, machte schon Bergman aufmerksam; die Existenz derselben wurde 1790 durch Fourcroy bewiesen.

Alaunerde.

Die chemische Erkenntniß der Alaunerde als einer eigenthümlichen ging hauptsächlich von der Untersuchung aus, mit welcher Basis die

Alaunerde. Schwefelsäure in dem Alaun verbunden sei. Man fand diese Basis identisch mit einem Hauptbestandtheil der Erdarten, welche ihrer plastischen Eigenschaften wegen schon lange zur Töpferei benutzt worden waren.

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben. Viel Verwirrung herrscht in den Angaben, welche die Alten uns über die Substanz hinterlassen haben, die von den Griechen als στυπτηρία, von den Römern als alumen bezeichnet wurde. Sicher ist, daß unter diesen Namen ganz verschiedenartige Substanzen zusammengefaßt wurden, welchen ein styptischer Geschmack gemeinsam ist. Die vollständigsten Angaben sind uns zudem von Männern des Alterthums zugekommen, welche schwerlich aus Autopsie kannten, was sie niederschrieben, und so wird die richtige Deutung ihrer Aussagen noch mehr erschwert.

Die Substanz, welche als στυπτηρία bezeichnet wurde, war bereits schon vor dem 5. Jahrhundert v. Chr. bekannt; bei Herodot findet sich dieselbe erwähnt. Dioskorides giebt im 1. Jahrhundert nach Chr. von der στυπτηρία an, sie komme vor in den Bergwerken Aegyptens, aber auch auf Melos (Milo), den Liparen, Sardinien, in Macedonien, Phrygien, Afrika, Armenien und anderen Gegenden. (Zu beachten ist, daß Dioskorides stets von der στυπτηρία als einer natürlich vorkommenden Substanz spricht, nicht als von einer durch Kunst darzustellenden.) Es gebe verschiedene Arten, zum Arzneigebrauch dienen die στυπτηρία σχιστή (spaltbare, schiefrige), στρογγύλη (abgerundete, stangenförmige, stalaktitische), und ὑγρά (feuchte). Am besten sei die spaltbare; sie sei sehr weiß und hin und wieder in haarförmige Auswüchse übergehend, wie die, welche τριχῖτις (haarförmig, Haarsalz?) heiße, und aus Aegypten komme. Die zweite Art (στυπτηρία στρογγύλη) sei πομφολυγώδης (blasig oder traubig). Aus der kurzen Beschreibung der dritten Art läßt sich schließen, daß sie, obwohl als στυπτηρία ὑγρά bezeichnet, doch fest war, nur feucht anzufühlen. — Hinsichtlich der chemischen Eigenschaften dieser Substanzen wird von Dioskorides nichts Erhebliches gemeldet.

Plinius unterscheidet gleichfalls mehrere Arten alumen. In Cypern komme weißes und schwarzes vor; jenes diene bei dem Färben der Wolle mit hellen Farben, dieses bei dem Färben mit dunklen. Auch das Gold werde mit schwarzem alumen gereinigt (vermuthlich in der Operation, wie sie Theil II, Seite 39 angegeben wurde). Es entstehe durch Auswittern aus dem Gestein (fit omne ex aqua limoque, hoc est, terrae exsudantis natura). Was bei Dioskorides στυπτηρία ὑγρα

heißt, wird bei Plinius alumen liquidum genannt, und davon ein alumen spissum unterſchieden. Ob das erſtere verfälſcht ſei, erkenne man mit dem Safte des Granatapfels; das ächte Alumen färbe ſich damit ſchwarz (vergl. Theil II, Seite 51). Auch das alumen spissum werde durch Galläpfel gefärbt (alterum genus est pallidae et scabrae naturae, et quod inficitur galla). Die ſpaltbare Varietät des alumen nennt Plinius alumen schiston, und er erwähnt gleichfalls, daß ſich an ihm jenes Haarſalz, die trichitis, bilde. Es entſtehe dieſe Art von Alaun, indem aus einem metallhaltigen Mineral (denn das iſt wohl chalcitis) etwas ausſchwitze und feſt werde (fit e lapide quod et chalcitin vocant: ut sit sudor quidam ejus lapidis in spumam coagulatus). Weiter ſei eine Abart des alumen diejenige, welche strongyle genannt werde. Von dieſer ſei zu verwerfen, was ſich leicht vollſtändig in Waſſer löſe. Beſſeres alumen dieſer Art werde auf Kohlen entwäſſert (coquitur per se carbonibus puris, donec cinis fiat). Alaun; frühere Kenntniſſe über denſelben.

Anwendung des Alauns fand — außer in der Medicin, wo er hauptſächlich als adſtringirendes Mittel gebraucht wurde — vorzüglich zur Bearbeitung der Häute und der Wolle Statt. Noch erzählt Gellius, in dem Kriege zwiſchen Mithridates und den Römern (um 87 vor Chr.) habe Archelaus, ein General des erſteren, einen hölzernen Thurm feuerfeſt gemacht, indem er ihn mit alumen überſtrichen habe.

Die vorhergehenden Angaben über die στυπτηρία oder das alumen laſſen ſich nicht wohl auf eine beſtimmte einzelne chemiſche Verbindung beziehen. Sie ſcheinen bald auf Alaunſtein oder Alaunſchiefer mit ausgewittertem Alaun oder einer Miſchung aus Alaun und Eiſenvitriol (Federſalz oder Haarſalz — Mineralien, deren Miſchung ebenſo unbeſtimmt zu ſein ſcheint wie die des alumen der Alten) gegangen zu ſein, bald auf unreinen Eiſenvitriol. Für die Annahme, daß manches alumen der Alten mit dem Alaun nahe übereinſtimmt, kann man vielleicht darin Grund finden, daß als Orte, woher das alumen kam, Milo und die lipariſchen Inſeln genannt werden, wo der Alaunſtein mit ausgewittertem Alaun häufig vorkommt. Viel alumen der Alten war aber auch gewiß unreiner, natürlich gebildeter und in ſtalaktitenförmigen oder traubigen Incruſtationen vorkommender Eiſenvitriol, wie denn wohl alles alumen eiſenhaltig war, und der zuſammenziehende Geſchmack nach Eiſenvitriol als Kennzeichen für den Gehalt an alumen betrachtet worden zu ſein ſcheint. So

Alaun; frühere Kenntnisse über denselben.

bezeichneten die Alten die eisenhaltigen Wasser als aquas aluminosas (vgl. Theil II, Seite 52). Diese Benennung gab Anlaß, daß man noch lange Zeit hindurch das Vorkommen von Alaun in Mineralwassern für etwas sehr Gewöhnliches hielt; erst Fr. Hoffmann widerlegte diesen Irrthum.

Ueber die Benennung alumen ist noch anzuführen, daß sie nach Isidorus von der Anwendung dieser Substanz zum Färben hergenommen ist; Alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis. (Schwerlich läßt sich aus dieser Angabe mehr entnehmen, als daß etwas Alaunartiges im 7. Jahrhundert zum Färben gebraucht wurde; vgl. die Geschichte der Farbstoffe in diesem Theil.)

Die Zubereitung des reineren, noch jetzt so genannten, Alauns stammt wahrscheinlich aus dem Orient, und bei den arabischen Schriftstellern finden wir über diesen Körper zuerst bestimmtere Nachricht. Aber auch bei diesen herrscht einige Verwirrung, sofern diejenigen, welche als Aerzte über den Alaun schreiben, alle ihre Angaben mit den Aussagen des Dioskorides über dessen unreine στυπτηρία in Zusammenhang bringen. Von dem Einfluß dieser Autorität war Geber freier, der den heutigen Alaun gut gekannt zu haben scheint. Er spricht von einem Eisalaun, welcher aus Rocca komme. Städte dieses Namens gab es mehrere in der Nähe des Euphrats, wahrscheinlich ist es, daß derjenige Ort, von wo zu jener Zeit Alaun kam, mit dem identisch ist, der gewöhnliche Edessa heißt, aber selbst in neuerer Zeit noch manchmal als Rocca bezeichnet wird. Den von dort kommenden Alaun lehrt Geber durch Umkrystallisiren reinigen, und auch gebrannten Alaun darstellen; Alumen in vase terreo coquatur quousque humiditas evanuerit, et invenies alumen album spongiosum, leve et praeparatum pro sublimationibus et aliis diversis operibus, ist die Vorschrift, die er zur Bereitung des letzteren Präparates in seiner Schrift de investigatione magisterii giebt. Er spricht hier auch noch von mehreren anderen Sorten Alaun, indem er angiebt, alumen Jameni und alumen plumosum würden wie das alumen glaciale zubereitet. — Alle abendländischen Alchemisten nach Geber kennen den Alaun gleichfalls; er wird hier gewöhnlich, zur bestimmten Unterscheidung von den Vitriolen, als alumen de rocca oder roccae bezeichnet, welche Benennung später in der Art verdreht wurde, daß die Franzosen für jeden reinen Alaun den Ausdruck alun de roche gebrauchten.

Die Fabrication des Alauns breitete sich von dem 13. Jahrhundert

an weiter aus. Zu dieſer Zeit beſtand eine Alaunſiederei in der Nähe von Smyrna, von welcher Michael Ducas Nachrichten hinterlaſſen hat. Sie wurde von Italienern betrieben; die Fabrication beſtand in dem Röſten des Alaunfelſes, in Auslaugen und Kryſtalliſiren. Um die Mitte des 15. Jahrhunderts wurden Alaunwerke auf der Inſel Iſchia durch einen genueſiſchen Kaufmann Bartholomäus Perdix oder Pernix angelegt, und um dieſelbe Zeit das Alaunwerk zu Tolfa im Kirchenſtaat durch Johannes de Caſtro. Schon Baſilius Valentinus ſpricht von Alaunwaſſern, welche ſich an mehreren Orten Deutſchlands finden, und nachweisbar wurde in dieſem Lande im 16. Jahrhundert Alaun geſotten. In England geſchah dies zuerſt im Anfange des 17. Jahrhunderts.

Alaun; frühere Kenntniſſe über denſelben.

Lange Zeit ſcheint man den Alaun von dem Vitriol nicht ſcharf getrennt zu haben; es weiſt darauf hin, daß noch bei den Schriftſtellern des 13. Jahrhunderts ſtets die alumina und vitriola neben einander als zuſammengehörige Körper genannt werden. Daß der Begriff des Alauns noch nicht vollkommen feſtgeſtellt war, geht auch daraus hervor, daß zu jener Zeit immer auf mehrere Arten Alaun, wie auf mehrere Arten Vitriol, hingewieſen wird, obgleich damals nur Ein reiner Alaun bekannt ſein konnte. (Mehrere Stellen, die dieſes zeigen, habe ich im III. Theil, S. 339 f., angeführt.) Man ſcheint lange metallhaltigen Alaun als reinen betrachtet zu haben, und alſo darüber nicht klar geweſen zu ſein, daß ein Metallgehalt für den Alaun nicht weſentlich iſt. Noch Agricola war in ſeiner Schrift de re metallica der Anſicht, der Vitriol ſei reicher an Erde, als der Alaun. Er ſagt von den Mineralien, welche nach dem Röſten Alaun und Vitriol enthalten: Ex his alumen et atramentum sutorium (Vitriol) confiunt; nec mirum; succi enim sunt cognati, et in hac re solum differunt, quod illud minus, hoc magis sit terreum. — Paracelſus unterſchied zuerſt richtig den Alaun von dem Vitriol nach der darin enthaltenen Baſis; die Stelle, wo er ſich hierüber am deutlichſten ausſpricht, iſt im III. Theile, Seite 64, bereits mitgetheilt worden.

Es fragte ſich jetzt, welcher Art die Erde ſei, die man als Baſis des Alauns erkannt hatte. (Ueber die Erkenntniß der Schwefelſäure im Alaun vergl. die Geſchichte des erſteren Körpers, im III. Theile, Seite 303.) Lange Zeit wird dieſe Erde als eine kalkichte bezeichnet, mehr wegen der

Unterſuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derſelben als einer eigenthümlichen.

Unterſuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derſelben als einer eigenthümlichen.

Unbeſtimmtheit dieſes Begriffes, als wegen der Erkenntniß beſtimmter Aehnlichkeiten zwiſchen der Baſis des Alauns und der eigentlichen Kalkerde. So wird in des Libavius Alchymia (1595) der geröſtete Alaunſtein als calx bezeichnet. Stahl vorzüglich vertheidigte, daß die Baſis des Alauns von der Natur des Kalkes oder der Kreide ſei; in ſeinem Specimen Becherianum (1702) ſagt er, das alumen ustum habe alle Eigenſchaften, durch welche ſich die terrae calcariae im Allgemeinen auszeichnen; weiterhin verſichert er, aus dem Vitriol könne Alaun gemacht werden, indem man ſeine Säure an Kreide binde: vitriolum creta praecipitari potest, ut omissa metallica sua substantia aluminosum evadat; und endlich drückt er ſich ganz beſtimmt aus: acidum sulphuris cum terra figulina, aut creta, in alumen abit. In ſeiner »Betrachtung von den Salzen« (1723) ſagt er: »Was den Alaun betrifft, ſo ſcheint dasjenige Weſen, womit das ſchwefelichte Acidum zu dieſer mäßig ſauren und zu trockner cryſtalliſchen consistenz gereichlichen Vermiſchung gelanget, eine ſubtile, ſchlammichte Erde zu ſein. — — Es giebt auch die Kreide, mit dieſem acido vermenget, eine gleichmäßige alaunichte Art.« So ſagt auch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732): Quando idem acidum (sulphuricum) saxa calcaria rodit, cumque iis concrescit, alumina constituit (vergl. auch Theil III, Seite 308). Dieſe Anſicht wurde von den meiſten Schülern Stahl's angenommen.

Es waren inzwiſchen damals ſchon Wahrnehmungen gemacht worden, welche auf eine richtigere Anſicht über die im Alaun enthaltene Erde hätten hinführen können. Schon Ettmüller ſagt in ſeiner Chymia rationalis ac experimentalis (1684), man erhalte Alaun bei der Behandlung des Thons mit Schwefelſäure. Ebenſo ſagt Stahl in ſeiner Abhandlung von den Salzen (1723), er habe aus gebrannten Thongefäßen, die der Einwirkung der Schwefelſäure ausgeſetzt geweſen ſeien, einen wahren Alaun gezogen. Fr. Hoffmann ſprach zuerſt aus, ihm ſcheine die Erde im Alaun eigenthümlicher Natur zu ſein. In ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) ſagt er, die Säure ſei in den Vitriolen dieſelbe wie im Alaun, nur durch die Baſis ſeien dieſe Körper verſchieden; nam vitrioli caput mortuum metallicae indolis est; aluminis vero terra valde spongiosa, subtilis, bolaris sui generis videtur. — Cl. J. Geoffroy machte mehrere Beobachtungen über den Alaun in den Memoiren der Pariſer Akademie bekannt. 1724

gab er an, daß schlechtes Bouteillenglas, welches durch Säuren überhaupt angegriffen werde, mit Vitriolsäure wahren Alaun gebe. 1727 bemerkte er, daß nach der allgemeinen Ansicht die Erde des Alauns kalkiger Natur sein solle; er habe aber wahrgenommen, daß diese Basis hauptsächlich in den thonigen Erden stecken müsse, denn diese geben mit Schwefelsäure Alaun. Er zog aber aus dieser Thatsache nicht die richtige Schlußfolgerung, sondern 1744 meinte er, die Basis des Alauns möge eine calcinirte vegetabilische oder thierische Erde sein, weil er mit Schwefelsäure und gebrannten Knochen oder Holzasche Salze bekommen hatte, die ihm wie Alaun vorgekommen waren. — Pott behauptete in seiner Lithogeognosie (1746), der Thon gebe mit Schwefelsäure Alaun; er nennt auch die Basis dieses Salzes eine thonichte Erde, scheint jedoch ihren wesentlichen Unterschied von der Kalkerde noch nicht eingesehen zu haben, obgleich er berichtet, niemals aus Kalkerde und Schwefelsäure Alaun erhalten zu haben. Erst Marggraf zeigte 1754 in den Schriften der Berliner Akademie, daß die Erde im Alaun von der Kalkerde ganz verschieden ist, sofern sie andere Salze bildet und aus dem Salmiak das flüchtige Laugensalz nicht austreibt; er zeigte weiter, daß die Erde des Alauns auch in dem Thon enthalten, aber hier noch mit Kieselerde verbunden ist. Er untersuchte besonders genau, welche Eigenschaften die reine Alaunerde in Mischung mit anderen Körpern im Feuer annimmt.

Untersuchung der Erde in dem Alaun; Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen.

Hinsichtlich der Eigenschaften der Alaunerde will ich hier noch bemerken, daß schon Hellot 1739 angegeben hatte, die Erde, welche er aus Thon durch Schwefelsäure gezogen und dann mit fixem Alkali niedergeschlagen hatte, werde durch Glühen fast unauflöslich in Säuren. — Daß die feuchte Alaunerde in Aetzkali löslich ist, beobachtete zuerst Klaproth 1789.

Obgleich nun die Eigenthümlichkeit der Alaunerde nachgewiesen worden war, hielten es doch mehrere Chemiker für wahrscheinlich, daß diese Erde keine so einfache sei, als die anderen Erden, und namentlich wurde behauptet, die Alaunerde sei nur eine Abänderung der Kieselerde. Cl. J. Geoffroy hatte schon 1746 behauptet, der Kiesel werde durch wiederholte Calcination in eine absorbirende, in Säuren vollkommen lösliche Erde verwandelt. Pott in seiner zweiten Fortsetzung zur Lithogeognosie (1754) leugnete dies, gab aber an, daß Kieselerde mit Kali geschmolzen, zu einer alkalischen Erde werde, die sich in mehreren Säuren löse, und

Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde.

Frühere Ansichten über die Entstehung der Alaunerde aus Kieselerde.

mit Vitriolsäure einen Selenit bilde. Endlich behaupteten der Bergrath Pörner zu Freiberg 1769 und Baumé 1770, die Kieselerde werde durch Kali so verändert, daß sie mit Schwefelsäure Alaun gebe. Baumé's Beweis schien besonders überzeugend; er schmolz Kiesel mit Kali zusammen, behandelte die Kieselfeuchtigkeit mit Schwefelsäure, und erhielt so Alaun. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung zeigte 1776 Scheele; er wies nach, daß das von Baumé angegebene Resultat erhalten wird, wenn man die Kieselfeuchtigkeit in irdenen Schmelztiegeln bereitet, daß aber die Alaunerde alsdann nicht von einer Veränderung der Kieselerde herkommt, sondern aus dem Material des Tiegels, der bei dieser Operation angegriffen wird. Scheele bewies seine Meinung, indem er das von Baumé angegebene Verfahren wiederholte, aber eiserne Schmelztiegel anwandte; die so dargestellte Kieselfeuchtigkeit gab mit Schwefelsäure keinen Alaun. Doch erklärten sich noch immer bedeutende Autoritäten für Baumé's Ansicht; so Buffon 1778 in seinen Epoques de la nature, und noch 1784 Professor Storr in Tübingen; Meyer in Stettin und Wiegleb gaben deshalb 1785 abermalige Beweise dafür, daß die Kieselerde sich nicht in Alaunerde umwandeln läßt.

Andererseits hielt es Baron 1760 für wahrscheinlich, daß die Alaunerde ein metallischer Kalk sei; sie zeige überhaupt wenig Aehnlichkeit mit den eigentlichen Erden, gebe mit Säuren Salze von adstringirendem Geschmack, gerade so wie die Metallkalke, und der Alaun habe vollkommene Aehnlichkeit mit den metallhaltigen Vitriolen. Die Zerlegung der Thonerde gelang indeß erst viel später (vergl. Seite 45 f.), und die Eigenschaften des darin enthaltenen Metalls, des Aluminiums, konnten erst studirt werden, nachdem durch Oerstedt 1826 das Chloraluminium und durch Wöhler 1827 daraus das Metall selbst dargestellt worden war.

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Mit der Erkenntniß einer eigenthümlichen Erde in dem Alaun war die Constitution dieses Salzes noch nicht vollständig erforscht; viel länger dauerte es, bis man den Alaun als ein Doppelsalz von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Alkali erkannte.

Schon im 16. Jahrhundert setzte man der rohen Alaunlauge Alkali zu. Agricola und Libavius erwähnen des schon damals gebräuchlichen Zusatzes von (gefaultem) Urin. Als Grund desselben giebt Libavius nur an, man bezwecke dadurch den in der Lauge enthaltenen Vitriol abzuscheiden. Der in jener Zeit dargestellte Alaun mußte also zum großen

Theil Ammoniakalaun sein. Noch Kunkel, in seinem Laboratorium chymicum (1716 veröffentlicht), sagt ausdrücklich, in dem Alaun sei flüchtiges Laugensalz enthalten, und Fr. Hoffmann erklärt in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Behauptung früherer Schriftsteller, aus dem Weinstein lasse sich durch Destillation bei Zusatz von Alaun ein flüchtiges Salz gewinnen, durch die Annahme, man habe hier Alaun angewandt, bei dessen Bereitung Urin zugesetzt worden sei, und das flüchtige Salz stamme also nicht aus dem Weinstein, sondern aus dem Alaun. Hoffmann berichtet auch, man setze statt des Urins Pottasche zu, und giebt für die Nothwendigkeit des Zusatzes eine Erklärung, welche bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts angenommen blieb. Merkwürdig sei es, sagt er in der eben angeführten Schrift, daß die rohe Alaunlauge nicht zum Krystallisiren zu bringen sei, wenn man nicht Pottasche oder ein anderes Alkali zusetze. Das sei deshalb nothwendig, weil die rohe Lauge zu sauer und auch mit einer schwefligen und fetten Substanz beladen sei, die das Krystallisiren hindere; der Zusatz von Alkali neutralisire die überschüssige Säure und absorbire die fette schweflige Beimischung. Doch glaubte damals kein Chemiker, daß Alkali als ein nothwendiger Bestandtheil in die Zusammensetzung des Alauns eingehe; die vielen oben angeführten Erfahrungen, wo man aus bloßem Thon durch Schwefelsäure Alaun erhalten hatte, sprachen dagegen, ebenso wie später diese Erfahrungen zu Anhaltspunkten für die Erkenntniß wurden, daß das Kali im Mineralreich viel häufiger verbreitet ist, als man es lange geglaubt hatte. — Marggraf bemerkte 1754, daß die Erde, welche er aus dem Alaun mittelst Alkali's gefällt und durch langes Auswaschen gereinigt hatte, mit Schwefelsäure keinen Alaun gab, außer wenn auch noch Alkali zugesetzt wurde; er erklärte dies gleichfalls so, die überschüssige Schwefelsäure müsse durch das Alkali weggenommen werden. — Bergman publicirte 1767 eine Abhandlung über die Läuterung des Alauns, wonach er sogar den Zusatz von Alkali zur Rohlauge als schädlich verwirft; man beabsichtige damit nur die überflüssige Säure zu sättigen, eine gewisse Fettigkeit wegzunehmen, und das Vitriolische abzusondern, aber das Alkali schlage auch einen Theil der Alaunerde nieder, und verringere so die Ausbeute. Er schlug vor, statt des Alkali's reinen Thon zuzusetzen. — Daß eine überschüssige Vitriolsäure nicht die Ursache davon sein könne, daß die Rohlauge nur selten krystallisirten

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Ansichten über den Alkaligehalt des Alauns.

Alaun giebt, zeigte Engeström 1774, aber auch er erkannte noch nicht, daß in dem Alaun nothwendig Alkali enthalten ist. Gegen Engeström vertheidigte Bergman 1776 die ältere Ansicht. Uebrigens wußten Bergman und Scheele zu jener Zeit recht gut, daß der meiste Alaun Alkali in sich enthält, aber sie betrachteten dieses als eine Verunreinigung. — Aus Marggraf's Erfahrung, daß die reine Alaunerde erst dann mit Schwefelsäure Alaun bilde, wenn noch Alkali hinzukomme, schloß zuerst Lavoisier (bei Gelegenheit der Analyse einiger italienischer Mineralwasser, welche in den Pariser Memoiren für 1777 veröffentlicht wurde), daß die Basis des Alauns keine einfache Erde sei, sondern Alaunerde mit einem Drittheil oder der Hälfte ihres Gewichts von fixem Alkali verbunden. Diese Ansicht fand jedoch keinen Anklang bei den Chemikern; so wird noch in Fourcroy's Elements d'histoire naturelle et de chimie (1793) der Alaun als reine schwefelsaure Thonerde angeführt. Ueberzeugend bewiesen seinen wesentlichen Gehalt an Alkali erst Chaptal und Vauquelin 1797; der letztere erkannte auch, daß sich darin schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniak vertreten können, und gab an, daß man die Bildung von Alaun aus thonerdehaltigen Mineralien mit Schwefelsäure als ein Anzeichen eines Kaligehalts der ersteren betrachten könne.

Daß eine Alaunlösung bei Zusatz alkalischer Substanzen würfelförmige Krystalle giebt, entdeckte Sieffert 1772 (er kochte Alaun mit Kalk).

Längere Zeit glaubte man, das schwefelsaure Natron könne nicht mit schwefelsaurer Thonerde eine alaunartige Verbindung bilden, bis Zellner in Pleß 1816 die Existenz des Natronalauns darthat.

Pyrophor.

Von dem Alaun leitete sich die Darstellung des Pyrophors ab, eines Präparates, welches in früherer Zeit die Chemiker vielfach beschäftigte. Wir wollen seine Geschichte hier einschalten.

Schon Boyle spricht in seinen Observations on the aërial noctiluca (1680) von einem Körper, der trocken, hart und pulverisirbar sei, welcher aber bei Contact mit der Luft in kurzer Zeit sich stark erhitze und sogar einige Feuererscheinungen zeigen könne. Doch giebt er über die Zubereitung und die Bestandtheile dieses Körpers nichts Genaueres an. — Die Darstellung des Pyrophors beschrieb zuerst Homberg 1711, nachdem

er schon 30 Jahre früher die Entdeckung desselben zufällig gemacht hatte. Ihn hatte damals eine vornehme Person ersucht, aus den Excrementen von Menschen ein geruchloses weißes Oel darzustellen; dieses Präparat figire nämlich das Queckſilber zum feinſten Silber. Homberg unterzog sich dem Auftrag, allein trotz der Sorgfalt, mit welcher die Diät derjenigen geregelt wurde, deren Excremente man zur Darstellung des gewünschten Präparates anwandte (nichts Anderes als feines weißes Brot und Champagner durfte von jenen genossen werden), wurde das letztere nicht erhalten. Unter den mannichfaltigen Zusätzen, mit welchen Homberg die rohe Materie destillirte, um ein farbloses Oel zu erhalten, befand sich auch Alaun; und wenn dieser angewandt worden war, entzündete sich mehrmals der Rückstand in der Retorte, als nach der Beendigung der Destillation die Vorlage abgenommen wurde. Diese Beobachtung vernachlässigte Homberg bis 1711, wo er zufällig wieder daran erinnert wurde, und genauer untersuchte, unter welchen Umständen man ein Präparat erhält, welches erkaltet sich an der Luft entzündet. Er gab damals die Vorschrift, gleiche Theile frischen Menschenkoth und römischen Alaun über gelindem Feuer zu trocknen und dann in einem Glaskolben mit langem Halse zu calciniren; statt des Kothes könne man, meinte Homberg, vielleicht auch Harn nehmen. Er erklärte die Entzündung des Präparates an der Luft durch die Annahme, in ihm sei wasserfreies Salz mit leicht entzündlichem Oel enthalten. Das wasserfreie Salz erhitze sich mit der Feuchtigkeit der Luft (ähnlich wie gebrannter Kalk mit Wasser) so stark, daß dadurch das leicht entzündliche Oel in Brand gerathe. — Homberg bezeichnete dieses Präparat als einen Phosphorus; es wurde ihm bald der passendere Namen Pyrophorus beigelegt, und dieser später auf jeden Körper übergetragen, welcher durch Berührung mit der Luft sich entzündet. Pyrophor.

L. Lemery zeigte 1714, daß zur Bereitung des Homberg'schen Pyrophors der Menschenkoth entbehrlich sei; aus Alaun mit Blut, Eidotter, spanischen Fliegen, Regenwürmern, Fleisch, Holz, Mehl und anderen brennbaren Substanzen erhielt er guten Pyrophor, aber seine Arbeit hatte keinen Erfolg, wenn er statt des Alauns ein anderes Salz anwandte. 1715 gab er die Erklärung, bei der Darstellung verändere die brennbare Substanz die Säure im Alaun zu Schwefel, dieser und das noch vorhandene Brennbare entzünden sich durch die Erhitzung, welche die kalkartige Masse

Pyrophor. im Pyrophor bei der Berührung mit der Feuchtigkeit der Luft hervorbringe.

Le Jay de Suvigny zeigte 1760, daß die Bereitung des Pyrophors auch bei der Anwendung von Glauberſalz, ſchwefelſaurem Kali und anderen ſchwefelſauren Salzen ſtatt des Alauns gelinge. Er zog den Schluß, es bilde ſich bei der Bereitung ſehr concentrirte Schwefelſäure und Schwefel; erſtere erhitze ſich mit der Feuchtigkeit der Luft bis zur Entzündung des letzteren.

Lavoiſier erklärte 1777 die Entzündung des Pyrophors in der Art, daß bei der Bereitung deſſelben die Schwefelſäure im Alaun zu Schwefel reducirt werde, welcher in Berührung mit der Luft wieder zu Säure verbrenne; die Entzündung des Pyrophors beruhe auf einer Vereinigung mit Sauerſtoff.

In demſelben Jahre gab Scheele eine Erklärung dafür in ſeiner Abhandlung von Luft und Feuer. Er behauptete, es entſtehe nur dann ein Pyrophor, wenn ſich Schwefelleber bilde und Kohle vorhanden ſei; die Ingredienzien zur Bereitung des Pyrophors müſſen nach ihm nothwendig Schwefel (oder Schwefelſäure), Kali und Kohle enthalten. Er zeigte, daß die Entzündung nur in ſauerſtoffhaltiger und zugleich feuchter Luft vor ſich gehe. Während der Bereitung des Pyrophors vereinige ſich die entſtehende Schwefelleber mit Phlogiſton; dieſes werde ausgetrieben durch die Feuchtigkeit der Luft, und verbinde ſich mit ihrem Sauerſtoff zu Hitze. — Dagegen behauptete Göttling 1786, man erhalte auch einen Pyrophor bei Anwendung von alkalifreien Subſtanzen, was Scheele in demſelben Jahre zu widerlegen ſuchte.

Prouſt beſtritt 1778, gegen Suvigny, daß in jedem Pyrophor freie Schwefelſäure enthalten ſei. Pilatre de Rozier behauptete 1780, in jedem Pyrophor befinde ſich etwas Phosphor, der die Entzündung veranlaſſe; der Engländer Bewly meinte 1786, in der Luft ſei eine ſalpeterartige Säure, und auf der Zerſetzung dieſer durch das Brennbare des Pyrophors beruhe die Entzündung deſſelben.

Zwiſchen dieſen Theorien über den Pyrophor ſchwankte man in dem vorigen Jahrhundert. Nach Davy's Entdeckung der Alkalimetalle glaubte man in der Bildung derſelben und ihrer großen Affinität zum Sauerſtoff die Urſache der Entzündlichkeit des Pyrophors zu finden, ohne daß jedoch auch dieſe Theorie genügende Erklärung für alle pyrophoriſchen Erſchei-

nungen gegeben hätte. Die in diesem Jahrhundert aufgestellten Ansichten kann ich hier als bekannt übergehen.

Es mögen hier noch einige Angaben über den Lasurstein oder das Ultramarin Platz finden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß es dieses Mineral war, was die Alten als Sapphir bezeichneten. Das Wort Lasur soll aus dem Persischen stammen, und blaue Farbe bedeuten; es ging frühe in die abendländischen Sprachen über; schon im 6. Jahrhundert brauchte der Grieche Leontius die Bezeichnung λαζούριον für eine blaue Farbe, und in den folgenden Jahrhunderten kommt dieses Wort häufig vor. Als lapis lazuli wird ein blaues Mineral schon im 13. Jahrhundert bezeichnet; die lateinischen Schriftsteller jener Zeit haben gewöhnlich für Lasur oder Lazur das verstümmelte Wort Azur, welches übrigens häufig für jede schöne blaue Farbe, nicht ausschließlich für den Lasurstein, gebraucht wurde. Ultramarin.

Der Bereitung einer Farbe aus dem Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Diese ächte Farbe, welche nach Europa über das Meer kam, wurde von dem Kupferlasur schon im Anfange des 16. Jahrhunderts als azurrum ultramarinum unterschieden.

Frühere Nachahmungen des Ultramarins bestanden in der Anfertigung blauer Glasflüsse. In dem 17. Jahrhundert war man der Meinung, die blaue Farbe des ächten Lasursteins rühre von einem Gehalt an Kupfer her. Marggraf bewies 1758, daß dieses nicht der Fall sei; er glaubte, die Bestandtheile dieses Minerals seien Kalkerde, Flußspath und etwas Kieselerde, und das färbende Princip etwas Eisen. Klaproth fand 1795 als seine Bestandtheile Kieselerde, kohlensauren Kalk, Alaunerde, schwefelsauren Kalk, Eisenoxyd und Wasser. Guyton de Morveau betrachtete 1800 als die Ursache der blauen Farbe des Lasursteins einen Gehalt an Schwefeleisen. Die späteren Untersuchungen, welche mit der Entdeckung Guimet's in Frankreich und C. G. Gmelin's (1827) über die künstliche Darstellung des Ultramarins in Zusammenhang stehen, können hier nicht aufgezählt werden.

Die Zirkonerde wurde 1789 durch Klaproth entdeckt. Vor ihm hatte Wiegleb 1787 die Zerlegung des Zirkons von Ceilon versucht, Zirkonerde.

Zirkonerde. und als Bestandtheile Kieselerde, Bittererde, Kalkerde und Eisen zu finden geglaubt. Klaproth zeigte 1789, daß der Zirkon außer Kieselerde und sehr wenig Eisenoxyd hauptsächlich aus einer neuen Erde bestehe, welche er Zirkonerde nannte, und deren chemische Eigenschaften er genauer beschrieb. 1795 wies Klaproth diese Erde auch als einen Bestandtheil des Hyacinths von Ceilon nach, und zeigte, daß diese beiden bisher meist für verschieden gehaltenen Mineralien einerlei Zusammensetzung haben. (Werner hatte indeß bereits den Zirkon als identisch mit dem Hyacinth betrachtet, Bergman und Achard aber hatten als Bestandtheile des letzteren Thonerde, Kieselerde, Kalkerde und Eisen angegeben.) Klaproth's Entdeckung wurde 1797 durch Guyton de Morveau und durch Vauquelin bestätigt, welche namentlich die französischen Hyacinthen mit denen von Ceilon gleich zusammengesetzt fanden, und die darin enthaltene eigenthümliche Erde weiter untersuchten.

Ytererde. Die Ytererde entdeckte Johann Gadolin, Professor der Chemie zu Abo, 1794 in dem nach ihm benannten, 1788 zu Ytterby in Schweden aufgefundenen, Mineral. Er veröffentlichte in den Abhandlungen der schwedischen Akademie für 1794 eine Zerlegung dieses Minerals, und hielt einen Bestandtheil desselben für eine neue eigenthümliche Erde. Diese Entdeckung wurde 1797 durch Ekeberg bestätigt, welcher der neuen Erde die noch gebräuchliche Bezeichnung beilegte, und 1800 durch Klaproth und durch Vauquelin. Die neueren Untersuchungen darüber, daß, was man früher als reine Ytererde betrachtete, ein Gemenge verschiedener Körper ist, sind bekannt.

Beryllerde. Die Beryllerde wurde 1798 durch Vauquelin in dem Beryll entdeckt; bis dahin war dies Mineral für eine Verbindung von Kieselerde mit Thonerde (nach Bindheim, 1790) oder Kalkerde (nach Heyer, 1791) gehalten worden. Daß die in dem Beryll enthaltene Erde keine Thonerde sei, erkannte Vauquelin zuerst daran, daß die erstere mit Schwefelsäure und Kali keinen Alaun bilde; er fand bald noch andere unterscheidende Reactionen. Dieselbe Erde fand Vauquelin auch in dem Smaragd (in welchem Klaproth und er bisher Kieselerde und Thonerde als die wesentlichen Bestandtheile zu finden geglaubt hatten); die mineralogische Identität des Berylls und des Smaragds hatte Hauy schon vorher entdeckt, und Vauquelin veranlaßt, die chemische Untersuchung beider Mineralien vorzunehmen. Vauquelin enthielt sich zuerst, der neuen

Erde einen Namen zu geben; die Herausgeber der Annales de chimie nannten ſie von ihrer Eigenſchaft, ſüß ſchmeckende Salze zu bilden, Glycinerde, zu Deutſch Süßerde (γλυκύς, ſüß). Die deutſchen Chemiker (namentlich Link 1799 und Klaproth 1800) verwarfen dieſe Benennung, weil noch andere Körper ſüße Salze bilden, und ſchlugen dafür die Bezeichnung Beryllerde vor.

Ueber die Reduction dieſer Erden vergl. Seite 60 im III. Theil.

Cererde. Klaproth unterſuchte 1803 das jetzt als Cerit benannte Mineral von der Baſtnäsgrube bei Riddarhyttan in Schweden (dieſes war früher für Tungſtein gehalten, aber von den Brüdern d'Elhujart 1783 als verſchieden davon erkannt, ſodann von Bergman für eine Verbindung von Kieſelerde, Eiſen und Kalkerde gehalten worden), und fand darin einen neuen eigenthümlichen erdartigen Beſtandtheil, welchen er von ſeiner Eigenſchaft, bei dem Glühen hellbraun zu werden, Ochroiterde und das Mineral ſelbſt Ochroit nannte. Gleichzeitig unterſuchten daſſelbe Mineral Berzelius und Hiſinger, entdeckten gleichfalls den neuen Beſtandtheil, betrachteten ihn aber als ein Oxyd, deſſen Metall ſie nach dem damals von Piazzi (1801) neu entdeckten Planeten Ceres Cerium, das Mineral ſelbſt Cerit, nannten; ſie fanden, daß verſchiedene Oxydationsſtufen dieſes Metalls exiſtiren. Klaproth trat dieſen Anſichten bei, nannte aber das Metall Cererium. Moſander's Arbeiten darüber, daß die früher für rein gehaltenen Verbindungen des Ceriums Gemenge aus Verbindungen dreier Metalle, des Ceriums, Lanthans und Didyms, ſind, gehören der neueſten Zeit an.

Thorerde. Ich habe ſchon im III. Theil, Seite 54, angeführt, daß Berzelius früher einen Körper für eine eigenthümliche Erde anſah und als Thorerde bezeichnete, welchen er ſpäter als baſiſch-phosphorſaure Yttererde erkannte. 1828 entdeckte er in einem (ſeitdem als Thorit benannten) Mineral aus der Nähe von Brevig in Norwegen eine eigenthümliche Erde, welche er jetzt als Thorerde unterſchied, da ſie mehrere Eigenſchaften zeigt, welche der früher ſo benannten Subſtanz beigelegt wurden.

Kieſelerde. Die an Kieſelerde reichen Mineralien wurden ſchon frühe wegen ihrer Härte und ihrer Anwendbarkeit zur Glasbereitung unterſchieden. Ein

Kieselerde. gemeinsamer Grundstoff wurde in ihnen zuerst während des 17. Jahrhunderts angenommen; Becher glaubte, die eine seiner drei elementaren Erden (vergl. Theil II, Seite 277 f.), die terra vitrescibilis, sei in vorzüglicher Menge in den kieselartigen Mineralien enthalten. Aus der genaueren Untersuchung dieses hypothetischen Grundstoffs, der im Deutschen gewöhnlich als glasartige oder glasachtige Erde bezeichnet wurde, bildeten sich unsere jetzigen Kenntnisse über die Kieselerde aus.

Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen. Als Kennzeichen der glasachtigen Erde werden schon im 17. Jahrhundert angegeben, daß sie mit Säuren nicht aufbrause, im Feuer für sich keine Veränderung erleide, aber mit passenden Zusätzen zu Glas schmelze. Auf der letzteren Eigenschaft beruht die genauere Erkenntniß vieler kieselhaltiger Körper; wir wollen gleich hier Einiges darüber mittheilen, wie man die Verbindungen der Kieselerde mit basischen Körpern kennen lernte.

Ich habe über die Glasbereitung schon im II. Theil, Seite 123, 125, 127, 131, Mehreres angeführt, wohin ich hier verweise *). Als die eigentlichen Bestandtheile desselben giebt schon Plinius Sand

---

Färbung des Glases. *) Es mag hier Einiges über die Färbung des Glases im Allgemeinen Platz finden; genauere Angaben darüber werde ich bei der Geschichte der einzelnen Metalle beibringen. Bei dem häufigen Vorkommen von Metalloxyden in den Körpern, welche zur Glasbereitung dienen, mußte man wohl eher farbiges Glas, als weißes erhalten, und noch Plinius sagt, das geschätzteste Glas sei dasjenige, welches dem Krystall an Farbenlosigkeit am nächsten komme (vergl. die zunächst angeführte Stelle). Gefärbt sind die ältesten Gläser, welche man unter den ägyptischen Antiquitäten gefunden hat. Nach dem Zeugniß des L. A. Seneca soll Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) die Kunst, den Smaragd künstlich nachzubilden, erfunden haben, und Theophrast (um 300 vor Chr.) gedenkt in seiner Schrift περὶ λίθων der Färbung des Glases durch Kupfer. In dem Anfange unserer Zeitrechnung werden gefärbte Glasflüsse sehr oft erwähnt, und Plinius sagt ausdrücklich, man verfertige Glas von allen Farben. (Fit et tincturae genere Obsidianum, et totum rubens vitrum, atque non translucens, haematinon appellatum. Fit et album, et murrhinum aut hyacinthos sapphirosque imitatum, et omnibus aliis coloribus. Nec est alia nunc materia sequacior, aut etiam picturae accommodatior. Maximus tamen honos in candido translucentibus, quam proxime crystalli similitudine.) Klaproth fand in altem römischem Glas von rother Farbe vorzüglich Kupfer(oxydul), in grünem gleichfalls Kupfer (oxyd), in blauem vorzüglich Eisen. Nach Klaproth war in dem letzteren kein Kobalt enthalten; H. Davy fand dieses aber in allen von ihm untersuchten antiken blauen Gläsern. Porta in seiner Magia naturalis (1567), Libavius in seiner Alchymia (1595) u. A. bestimmten genauer, durch Zu-

und Soda an; er sagt überdies, in Indien werde auch Glas aus Kry- Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.
stall (Bergkrystall oder Kiesel) gemacht. Später machte Porta in sei-

---

satz welcher metallischen Substanzen dem Glase bestimmte Farben mitge- Färbung des Glases.
theilt werden können.

Die Anwendung des Braunsteins zur Darstellung farbloſen Glases scheint schon den Römern bekannt gewesen zu sein (vergl. Braunstein). Eine Beobachtung, die darauf beruht, daß die gewöhnlichen Ingredienzien zur Glasbereitung unter dem Einflusse desoxydirender Substanzen ein gelbes Glas geben, theilt Thomas von Aquino im 13. Jahrhundert mit; in seinem Tractat de esse et essentia mineralium giebt er zur Nachahmung des Topases die Vorschrift, über das Gefäß, in welchem das Glas schmilzt, Aloeholz zu legen.

Die Anfertigung emaillirter Gegenstände war bereits den alten Aegyptern bekannt. Genauere Angaben über die Bereitung von Emailfarben gaben aber erst Porta in seiner Magia naturalis 1567 und der unermüdliche B. Palissy in seiner Schrift de l'art de terre um dieselbe Zeit.

Daß das Glas in der Hitze opac werde, äußert, aber in sehr unbe- Réaumur's Porzellan.
stimmten Ausdrücken, Cardanus in seiner Schrift de rerum varietate (1557); wo er die Eigenschaften von Mischungen untersucht, stellt er das Glas dem Urin gegenüber; ersteres werde durch Hitze trübe, letzterer klar. Deutlich beschrieb die Umwandlung des Glases in eine porzellanartige Masse zuerst Réaumur 1739. Er nannte den entstehenden Körper porcelaine par dévitrification, und schrieb zu seiner Bereitung vor, Glas in einer Umgebung von Sand oder Gyps anhaltend zu erhitzen. Anfangs glaubte man, die Umwandlung beruhe darauf, daß aus dem umgebenden Stoff etwas in das Glas übergehe; nach Macquer sollte dieses Schwefelsäure aus dem Gyps sein, nach Pott Kalkerde, nach Anderen Phlogiston u. s. w. Daß die Umwandlung auf einer Verflüchtigung von Alkali beruhe, behauptete zuerst der Engländer Lewis in seinem Werke Commercium philosophico-technicum or the philosophical commerce of arts (1763)

In der oben angeführten Stelle aus Plinius wird auch vitrum mur- Vasa murrhina.
rhinum genannt. Die vasa murrhina der Alten waren kostbare Gefäße, über deren Substanz sich die Alterthumsforscher vielfach gestritten haben. Nach einigen soll sie eine Art Harz, nach anderen Porzellan, nach anderen die Schale einer Muschel, nach anderen Obsidian, nach anderen Sardonix, nach anderen Agalmatolith, nach anderen Glas, und nach noch anderen Flußspath gewesen sein. Der Gegenstand steht der Chemie zu fern, als daß hier ausführlicher darüber gehandelt werden könnte; nur will ich hier kurz auf die Behauptung eingehen, die in einem neueren historisch-chemischen Werke aufgestellt wurde, daß die vasa murrhina aus Glas bestanden haben. Dies soll besonders daraus hervorgehen, daß bei den Alten die Bezeichnung vitrum murrhinum vorkommt. Dieser Grund beweist nichts; Rubin und (Berg-) Krystall bestehen nicht aus Glas, obgleich die Bezeichnungen Rubinglas und Krystallglas vorkommen. Daß die vasa murrhina

Kieselerde. Verbindung derselben mit alkalischen Substanzen.

ner Magia naturalis sive de miraculis rerum naturalium (1567) wieder darauf aufmerksam, daß sich der Bergkrystall mit Weinsteinsalz zu klarem Glase schmelzen läßt; daß es der Kieselstein thut, sagt Agricola in seiner Schrift de re metallica. Daß die Verbindung aus Kiesel mit vielem Alkali an feuchten Orten zerfließt, wußte van Helmont um 1640, und auch, daß Säuren aus dieser Flüssigkeit die Kieselerde mit ihrem ursprünglichen Gewicht wieder niederschlagen (vgl. Theil II, S. 344 f.). Dasselbe Präparat aus Kiesel oder Sand und Weinsteinsalz zu bereiten, lehrte Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648), und gab ihm den Namen oleum oder liquor silicum, wofür später im Deutschen die Bezeichnung Kieselfeuchtigkeit allgemeiner wurde. Glauber wußte, daß bei dem Zusammenbringen dieser Flüssigkeit mit Metalllösung das Metall(oxyd) mit Kieselerde gemischt niedergeschlagen wird (vergl. Theil II, Seite 293); er wollte die Kieselfeuchtigkeit auch in der Arzneikunst anwenden, und behauptete, sie sei vortrefflich gegen Blasensteine und alle tartarischen (vergl. Theil I, Seite 101) coagulationes. — Das Wasserglas beschrieb Fuchs 1818.

Aufschließen.

Kieselerdehaltige Mineralien durch Glühen mit kohlensaurem Alkali der Analyse zu unterwerfen, lehrte zuerst Bergman, hauptsächlich in seiner Abhandlung de terra gemmarum 1780. Er gebrauchte dazu kohlensaures Kali. Die Methode, schwer aufschließbare Mineralien feingepulvert mit Aetzkalilauge einzudampfen und zu schmelzen, führte Klaproth 1790 ein, und wandte sie vorzugsweise an. Die Aufschließung solcher Mineralien, welche neben Kieselerde auch Alkalien enthalten, mittelst salpetersauren Baryts rührt von Valentin Rose d. j. her, welcher sie zuerst bei einer Feldspathanalyse 1802 anwandte. Das kohlensaure

---

Vasa murrhina.

nicht aus Glas bestanden, ergiebt sich evident daraus, daß Plinius sagt, die Substanz derselben werde aus der Erde gegraben, daß sie also ein natürlich vorkommendes Mineral war. (Murrhina et crystallina ex eadem terra effodimus, quibus pretium faceret ipsa fragilitas; und: Oriens murrhina mittit. Inveniuntur enim ibi in pluribus locis. — — Humorem putant sub terra calore densari.) Nach der Beschreibung der Alten waren sie ziemlich leicht zerbrechlich, schimmernd, am geschätztesten, wenn sie nicht ganz klar, sondern in mehreren Farben spielend waren. Die schon von mehreren vertheidigte Ansicht scheint auch mir die wahrscheinlichste zu sein, daß diese Gefäße aus Flußspath bestanden, aus welchem Material jetzt noch Vasen gefertigt werden.

Alkali an die Stelle des seit Klaproth vorzugsweise angewandten ätzenden empfahl später wieder Gehlen, ebenso den kohlensauren Baryt an die Stelle des salpetersauren. Die Vorzüge einer Mischuug von kohlensaurem Kali und Natron erkannte Mitscherlich 1828. — Bleioxyd schlug zum Aufschließen Berthier 1821 vor; Berzelius führte das Aufschließen durch Fluorwasserstoff 1823 ein.

Gelatiniren

Auf das Gelatiniren, welches manche kieselhaltige Verbindungen mit Säuren zeigen, machte zuerst der Schwede Swab 1758 bei Gelegenheit der Untersuchung eines Zeoliths aufmerksam; genauer untersuchte das Eintreten dieser Erscheinung Bergman 1777 in seiner Arbeit über vulkanische Mineralien.

Uebergang der Kieselsäure in eine lösliche Modification.

In den chemischen Vorlesungen, welche von Scheffer 1750 gehalten worden waren und die Bergman später (1775) veröffentlichte, wird angeführt, daß die Kieselerde aus der Kieselfeuchtigkeit durch Säuren gefällt werde, aber man müsse den Sättigungspunkt genau in Acht nehmen, denn wenn zu viel Säure zugegossen werde, so löse diese die Kieselerde wieder auf. Mehrere andere Chemiker behaupteten Aehnliches, und glaubten auch, die Kieselerde werde durch das Schmelzen mit Kali in eine andere absorbirende und in Säuren lösliche Erde verwandelt (vergl. Seite 61 f.). J. C. Meyer in Stettin berichtigte diese Angaben zuerst (1775) dahin, daß die Kieselfeuchtigkeit bei Auflösung in sehr vielem Wasser mit Säuren übersättigt werden könne, ohne daß sich Kieselerde niederschlage; dieses trete erst bei dem Abdampfen ein. Bergman bestätigte dies in seiner Abhandlung von der Kieselerde 1779, wo er auch darauf hinwies, daß sich die frisch gefällte Kieselerde leicht in Kali löst.

Daß in manchem Quellwasser Kieselerde aufgelöst ist, wies zuerst Bergman 1770 in seiner Dissertation über die Upsaler Quellen nach. — Den bedeutenden Kieselerdegehalt der vulkanischen Quellen von Island fand zuerst Black 1794.

Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution.

Obwohl früher mehrere Chemiker die Kieselerde für den Grundstoff aller anderen Erden hielten, bemerkte man doch auch bald, daß die Kieselerde von den anderen Erden insofern abweicht, als sie gar keine neutralisirenden Wirkungen auf die Säuren zeigt. Schon Tachenius behauptete in seiner Antiquissimae medicinae Hippocraticae clavis (1666), der Kiesel zeige eher saure Eigenschaften, als die entgegengesetzten; er verbinde sich mit Alkali, werde aber von Säuren nicht angegriffen, wie dies doch

Kieselerde. Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution.

für alle anderen alkalischen Körper der Fall sei. Diese Ansicht, welche später so fruchtbar werden sollte, wurde zuerst wieder von Winterl im Anfang unseres Jahrhunderts aufgenommen, aber sie blieb unbeachtet unter den anderen Schwindeleien dieses Chemikers (vergl. Theil II. S. 282). Smithson erklärte 1811 die Kieselerde für eine schwache Säure, und fast gleichzeitig auch Berzelius; die Wichtigkeit dieser Betrachtungsweise trat besonders an den Tag, als Berzelius seit 1814 zeigte, daß sich die Kieselerde in bestimmten Verhältnissen mit Basen vereinigt, und daß die kieselhaltigen Mineralien sich als kieselsaure Salze, die nach stöchiometrischen Proportionen zusammengesetzt sind, ansehen lassen.

In Beziehung auf die Constitution der Kieselerde waltete lange die Ansicht vor, sie sei einfacher in ihrer Zusammensetzung, als die anderen Erdarten. Das hypothetische Element, welches von Becher als das verglasbare unterschieden worden war, glaubten die meisten Chemiker am Ende des 17. und im Anfang des 18. Jahrhunderts am reinsten in dem Kiesel zu sehen, und noch Buffon, Macquer und viele andere Chemiker dieser Zeit hielten die Kieselerde für die primitive Erde, die anderen Erden nur für Abänderungen derselben. Daß man selbst an eine künstliche Umwandlung der Kieselerde in eine in Säuren lösliche glaubte, sahen wir Seite 61 f. Aus dem Streite, der sich über diesen Gegenstand erhob, ging jedoch als Resultat nur hervor (um 1785), daß die Kieselerde durch chemische Mittel nicht in eine andre verwandelt werden könne.

Zu derselben Zeit waren andere Ansichten über die künstliche Erzeugung von Kieselerde beseitigt. Scheele hatte 1771 behauptet, Kieselerde bilde sich bei der Verbindung der Flußspathsäure mit Wasser. Ueber die Berichtigung dieses Irrthums wurde schon im III. Theile S. 368 f. das Nähere mitgetheilt. — Achard behauptete 1779 in seiner Schrift: »Bestimmung der Bestandtheile einiger Edelsteine«, Bergkrystall könne künstlich erzeugt werden durch Einwirkung von Wasser, welches mit Kohlensäure imprägnirt sei, auf Alaun- und Kalkerde; und er gab eine besondere Vorrichtung dafür an. Nach seinen Angaben arbeiteten sogleich Fontaineu in Paris 1780, Kraft und Georgi in Petersburg 1783, W. H. S. Buchholz in Weimar 1783, ohne jedoch das angegebene Resultat bestätigt zu finden, daß aus dem kohlensäuerlichen Wasser, wenn es lange auf Alaun- und Kalkerde eingewirkt habe, bei dem Verdunsten sich wahrer Bergkrystall absetze.

So blieb die Natur der Kieſelerde unerforſcht. Lavoiſier meinte zwar in einer Abhandlung über die neue chemiſche Nomenclatur (1787) die Zeit ſei wohl nahe, wo die Kieſelerde als ein zuſammengeſetzter Körper erkannt werde; ohne jedoch beſtimmt anzugeben, welche Zuſammenſetzung er für ſie vermuthe (hinſichtlich ſeiner Anſicht über die Zuſammenſetzung der Erden überhaupt vergl. Theil III. S. 57). Nachdem man 1808 für die meiſten Erden nachweiſen lernte, daß ſie aus Metall und Sauerſtoff beſtehen, nahm man dies auch für die Kieſelerde an, ohne daß man jedoch das in ihr enthaltene Metall im reinen Zuſtande erhalten konnte. H. Davy's Verſuche, die Kieſelerde durch Kalium zu reduciren, gaben ungenügende Reſultate. In Verbindung mit Kohlenſtoff und Eiſen (durch Glühen von Kieſelerde, Eiſen und Kohle) erhielt das Silicium zuerſt Berzelius (1810); derſelbe lehrte 1823, es aus dem Fluorſiliciumkalium rein darzuſtellen.

Anſichten über ihre chemiſche Natur und Conſtitution.

Geschichte der einzelnen schweren Metalle.

Wir haben bereits früher, Seite 89 bis 174 des III. Theiles, die Ausbildung der jetzigen Ansichten über die Metalle im Allgemeinen abgehandelt. Mit welchen einzelnen Umständen die nähere Erkenntniß jedes Metalls verbunden war, soll jetzt angegeben werden. Bei diesen specielleren Angaben können wir es außer Acht lassen, in welcher Reihenfolge die Metalle entdeckt wurden, namentlich da eine Uebersicht in dieser Beziehung bereits im vorigen Theile, Seite 91 f., gegeben worden ist.

Titan. William Gregor (geboren 1762 in der Grafschaft Cornwall, gestorben 1817 zu Creed in England) hatte bereits 1789 in einem, bei Menachan in Cornwall vorkommenden und daher Menachanit genannten, Mineral ein neues Metall entdeckt, welches von Kirwan als Menachine bezeichnet wurde. Unabhängig hiervon untersuchte Klaproth 1795 den Rutil (welcher bisher als rother Schörl mit verschiedenen anderen Mineralien verwechselt worden war), und entdeckte in ihm ein neues Metall, welches er als Titan bezeichnete. Bei einer späteren Untersuchung des Menachanits (1797) fand er, daß das von Gregor darin aufgefundene Metall gleichfalls Titan sei. Klaproth zeigte, daß der Rutil wesentlich aus einem Oxyd des Titans besteht, erhielt aber dieses Oxyd nicht vollkommen isolirt, sondern immer mit Kali und Eisenoxyd verunreinigt; erst Heinrich Rose stellte 1821 diese Verbindung rein dar.

Daß der Anatas wesentlich aus demselben Oxyd des Titans besteht, wie der Rutil, bewies Vauquelin 1802. Metallisches Titan in Hohofenschlacken entdeckte Wollaston 1822.

Tantal.

Das Tantal wurde zuerst durch den Engländer Hatchett wahrgenommen, welcher 1801 der Londoner Societät Untersuchungen über ein Mineral aus Massachusets in Nordamerika vorlegte, in welchem er ein neues, von ihm Columbium genanntes, Mineral entdeckt zu haben glaubte. — Ekeberg *) stellte 1802 Untersuchungen über die Yttererde an, und fand diese als Bestandtheil eines schwedischen Minerals (des Yttrotantalits), welches außerdem ein neues Metall enthielt; dieses entdeckte er auch noch in einem anderen schwedischen Mineral (dem Tantalit). Ekeberg nannte das Metall Tantalum, theils um dem Gebrauch zu folgen, der die mythologischen Benennungen billige, »theils um auf die Unfähigkeit desselben, mitten in einem Ueberfluß von Säure etwas davon an sich zu reißen und sich damit zu sättigen, eine Anspielung zu machen«; ebenso gab er den eben angeführten Mineralien die noch jetzt gebräuchlichen Namen. — Das Columbium sowohl wie das Tantal wurden in den nächstfolgenden Jahren nicht weiter untersucht, in den chemischen Lehrbüchern aber als verschiedene Metalle aufgeführt, bis Wollaston 1809 zu zeigen suchte, daß die von Hatchett und Ekeberg untersuchten Mineralien denselben eigenthümlichen Bestandtheil enthalten, und daß also Columbium und Tantal identisch seien. — Das reine Tantalmetall stellte Berzelius zuerst 1824 aus dem Fluortantal-Fluorkalium mit Kalium dar; früher, seit 1815, wo Berzelius in Gemeinschaft mit Gahn und Eggertz eine größere Arbeit über die tantalhaltigen Mineralien publicirt hatte, war irrthümlich die niedrigste Oxydationsstufe des Tantals für dies Metall selbst gehalten worden. Bekannt ist, daß H. Rose in neuester Zeit das Tantal in einigen Mineralien von einem seither übersehenen Metall, dem Niobium, begleitet fand, welches nach Berzelius' Vermuthung Hatchett's Columbium ist.

Wolfram.

Die Erkenntniß des Wolframmetalls leitete sich ab aus der genaueren Untersuchung der als Tungstein und Wolfram benannten Mineralien.

*) Andreas Gustav Ekeberg war 1767 zu Stockholm geboren; sein Vater war Capitän in der schwedischen Marine. Er wurde zu Calmar erzogen und studirte von 1784 an in Upsala, wo er 1788 promovirte. Nach einem Aufenthalte in Berlin (1789) widmete er sich hauptsächlich der Chemie und wurde 1794 Docent dieser Wissenschaft zu Upsala, wo er 1803 starb. Er hat nur wenig publicirt; seine Mittheilungen sind fast alle mineralogisch-analytischen Inhalts.

Frühere Ansichten über Scheelit und Wolfram.

Der Tungstein (oder, wie er später benannt wurde, Scheelit) wurde früher allgemein den »weißen Zinngraupen« zugezählt. Daß dies irrig sei, erkannte Cronstedt, welcher dieses Fossil in seiner Mineralogie 1758 als Tungsten (zu deutsch Schwerstein) unterschied und ihn zu den Eisenerzen rechnete; nach ihm sollte dieser Stein bestehen aus Eisenkalk, der mit einer unbekannten Erdart innig verbunden sei. — Gleiche Unsicherheit herrschte über den Wolfram (lupi spuma heißt dies Mineral in Agricola's Schrift de natura fossilium). Gegen die Mitte des vorigen Jahrhunderts zählten die meisten Mineralogen auch dieses Fossil zu den Zinnerzen, und glaubten, in ihm sei außer Zinn noch Eisen und Arsenik enthalten; Wallerius zählte ihn zu den Eisenerzen, Cronstedt hielt ihn 1758 für eine mit wenig Zinn und Eisen vermischte Braunsteinart, J. G. Lehmann leitete 1761 in seiner »Probirkunst« aus seinen analytischen Versuchen die Folgerung ab, der Wolfram bestehe aus einer glasachtigen Erde, aus Eisen und wenig Zinn. Ein östreichischer Chemiker, J. G. Kaim, behauptete 1770 in einer Dissertatio de metallis dubiis, aus dem Wolfram ein eigenthümliches Halbmetall gewonnen zu haben; seine Versuche erwiesen sich aber als ungenau, und sein vermeintlicher Wolframkönig hatte nichts mit dem eigentlichen Wolframmetall gemein (ebenso unsichere Resultate gaben Kaim's Versuche über vermeintlich aus Wasserblei, Braunstein und anderen Mineralien erhaltene Metalle).

Entdeckung des eigenthümlichen Metalls in ihnen.

Scheele zeigte 1781 von dem Tungstein, daß er eine Verbindung aus Kalkerde und einer eigenthümlichen Säure sei; Bergman sprach sich in demselben Jahre dahin aus, diese Säure sei ein Metallkalk, wobei er sich hauptsächlich auf das große specifische Gewicht derselben, auf ihre Fällung durch Blutlaugensalz und auf ihr Vermögen, Glasflüsse zu färben, stützte. 1783 entdeckten zwei spanische Chemiker, die Brüder Juan Joseph und Fausto d'Elhujar (unrichtig wurden sie öfters de Luyart geschrieben), daß in dem Wolfram dieselbe Säure wie in dem Tungstein enthalten sei, nur in jenem an Eisen und Mangan gebunden. Es gelang ihnen zugleich, das Metall aus dieser Säure, welche als Tungstein- oder Wolframsäure bezeichnet wurde, zu reduciren. Das Metall selbst wurde als Tungstein- oder Wolframmetall benannt, von deutschen Naturforschern (zuerst von Werner) bald nach seiner Entdeckung auch als Scheel.

Molybdän. Frühere Bedeutung des Wortes Molybdän.

Lange Zeit hindurch wurde das Mineral, in welchem man zuerst das Molybdän als ein eigenthümliches Metall erkannte (Wasserblei oder Molybdänglanz) mit anderen Fossilien verwechselt. Was bei Dioskorides Molybdän genannt wird, scheint vorzüglich Bleiglätte gewesen zu sein; es bilde sich in den Oefen, wo man Gold und Silber darstelle (reinige), auch komme es natürlich vor; allein die Kennzeichen, die von letzterem angegeben werden, sind ganz unbestimmt. (Die Bezeichnung Molybdän geht zunächst auf eine bleihaltige oder bleiartige Substanz; μόλυβδος, Blei.) Bei Plinius scheint unter Molybdän auch Bleiglanz verstanden zu sein. Est et molybdaena, quam alio loco galenam vocavimus, vena argenti plumbique communis, sagt er, beschreibt aber weiter die Eigenschaften, welche Dioskorides dem, was er Molybdän nannte, beilegte.

Bei den Alten also geht die Bezeichnung Molybdän unbestimmt auf verschiedene bleihaltige Substanzen, Bleiglätte, Bleiglanz, Bleierz im Allgemeinen. Später legte man die Bezeichnung zunächst dem Bleiglanz bei, und den Mineralien, welche, ähnlich wie dieser, abfärben. Man benannte diese mit dem griechischen Namen Molybdän oder Molybdoid, oder mit der lateinischen Uebersetzung Plumbago, oder deutsch, um sie von dem eigentlichen Blei zu unterscheiden, Wasserblei oder Reißblei. Diese Bezeichnungen trugen sich namentlich auf den Molybdänglanz und auf den Graphit über; auch das Schwefelantimon wurde damit verwechselt, wie man daraus schließen kann, daß das Reißblei in dem 16. Jahrhundert manchmal mit dem Namen des Schwefelantimons (stimmi, vergl. Theil III. Seite 290) belegt wurde; ebenso scheint der Braunstein nur wegen seiner abfärbenden Eigenschaften von Linné molybdaenum magnesii genannt worden zu sein. Die Verwechselung zwischen Molybdänglanz und Graphit dauerte lange fort; selbst Pott, welcher 1740 eine Untersuchung über das Wasserblei anstellte, hielt beide Mineralien noch für identisch; er zeigte eigentlich nur, daß darin kein Blei enthalten sei, urtheilte aber, das Wasserblei bestehe aus einer kalkartigen Erde, einigen Eisentheilchen und etwas Vitriolsäure. Der Schwede Quist behauptete 1754 von dem Wasserblei, es enthalte außer Eisen auch Zinn, vorzüglich aber Schwefel; auch er unterschied noch nicht das Wasserblei von dem Graphit.

Entdeckung des Molybdänmetalls.

Den Unterschied dieser beiden Mineralien bewies zuerst Scheele in einer Abhandlung über das Wasserblei (Molybdaena) 1778, und einer andern über das Reißblei (Plumbago) 1779 (über die letztere wurde Theil III.

Entdeckung des Molybdänmetalls.

Seite 290 berichtet). Scheele zerlegte das Wasserblei oder den Molybdänglanz mittelst Salpetersäure; er erhielt Schwefelsäure und eine eigenthümliche weiße Erde (Molybdänsäure), von welcher er annahm, sie bilde mit Schwefel das Wasserblei. Er erkannte, daß diese weiße Erde eine Säure sei; er nannte sie acidum molybdaenae. Scheele'n gelang es nicht, diese Erde zu metallisiren. Bergman äußerte jedoch 1781, die Molybdänsäure möge ein Metallkalk sein, indem er sich auf die S. 78 bei der Wolframsäure angeführten Gründe stützte; und in seiner Sciagraphia regni mineralis 1782 berichtete er, Hjelm habe die Reduction der Molybdänsäure wirklich ausgeführt. Doch wurden die genügenden Versuche des letzteren erst um 1790 bekannt.

Das Gelbbleierz (gelben Bleispath aus Kärnthen) untersuchte zuerst Jacquin der Aeltere 1781; er ließ unbestimmt, mit welchen Körpern das Blei in ihm enthalten sei. 1790 wurde eine Analyse von Salzwedel publicirt, wonach der gelbe Bleispath Tungsteinsäure enthalten sollte, und nun hielt man allgemein dies Mineral für eine Wolframverbindung, bis Klaproth 1797 zeigte, daß es molybdänsaures Bleioxyd sei.

Vanadium.

A. v. Humboldt theilte 1803 von Mexiko aus an das französische Nationalinstitut die Nachricht mit, der dortige Professor der Mineralogie Del Rio habe 1801 ein neues Metall in einem Bleierz von Zimapan in Mexiko entdekt, welches sich dadurch auszeichne, daß seine Salze im Feuer und in Säuren schön roth würden, weshalb es Erythronium (ἐρυθρός, roth) genannt worden sei. Collet-Descotils erklärte dagegen 1805 jenes Mineral für chromsaures Bleioxyd, und Del Rio trat selbst dieser Ansicht bei. 1830 entdeckte Sefström zu Fahlun in dem Eisen, welches aus Erzen von Taberg in Schweden gewonnen wird, ein neues Metall, welches er Vanadium nannte, nach Vanadis, einem Beinamen der nordischen Göttin Freya. Berzelius hauptsächlich untersuchte die chemischen Verhältnisse des neuen Metalls. Wöhler fand, noch 1830, daß Del Rio's Entdeckung gegründet gewesen war, und jenes mexikanische Bleierz vanadinsaures Bleioxyd ist.

Der sibirische rothe Bleispath, dessen Untersuchung zur Entdeckung des Chroms hinführte, scheint erst um 1766 bekannt geworden zu sein, in welchem Jahre J. G. Lehmann ihn in einem an Buffon gerichteten Sendschreiben de nova minerae plumbi specie crystallina rubra beschrieb. Ueber die Mischung dieses Minerals wurde längere Zeit nichts Sicheres bekannt, und selbst mineralogisch mochte dasselbe nicht gehörig festgestellt sein, da Pallas in seiner Reisebeschreibung anführt, der sibirische rothe Bleispath enthalte auch Schwefel, Arsenik und Silber. Vauquelin untersuchte dieses Fossil schon 1789 gemeinschaftlich mit Macquart, welcher es aus Sibirien mitgebracht hatte; sie glaubten darin Blei, Eisen, Thonerde und einen großen Sauerstoffgehalt (38 Procent) zu finden. 1797 nahm Vauquelin die Analyse dieses Minerals nochmals vor, und fand jetzt darin das Blei an eine eigenthümliche Säure gebunden, welche sich als ein Oxyd eines neuen Metalls erwies; dieses Metall erhielt den Namen Chrom (χρῶμα, Farbe), weil seine Verbindungen alle ausgezeichnet gefärbt sind. Gegen das Ende des Jahres 1797 wurden Vauquelin's Untersuchungen bekannt; gleichzeitig zeigte Klaproth die Entdeckung eines neuen Metalls in dem sibirischen rothen Bleispath an. Chrom.

Vauquelin stellte die Chromsäure (unrein), das grüne Chromoxyd und das metallische Chrom dar. Er entdeckte das Vorkommen dieses Metalls (1798) in dem Smaragd und in dem Spinell; in dem Serpentin wies es V. Rose der Jüngere 1800 nach. Im Chromeisenstein fand es zuerst Tassaert 1799; er hielt das Mineral für chromsaures Eisen, erst Laugier zeigte 1805, daß das Chrom als Oxyd darin enthalten ist und erst bei der Analyse in Säure übergeht.

Brandenburg, Apotheker zu Polotzk in Rußland, suchte 1812 und 1817 zu beweisen, daß es keine wahre Chromsäure gebe, sondern daß die Verbindungen, welche man bisher für chromsaure gehalten hatte, aus einem Metalloxyd, einem gelben Chromoxyd und einer der bekannten Mineralsäuren zusammengesetzt seien. W. Meißner, Apotheker zu Halle, und Döbereiner widerlegten ihn 1818.

Den Chromalaun erhielt zuerst, durch Zufall, der Graf A. Moussin-Puschkin (1800); er hatte Chromeisenstein mit Salpeter geglüht und sodann Salpetersäure und Schwefelsäure zugesetzt; die (bei dem Filtriren durch das Papier oder sonst irgendwie chromoxydhaltig gewordene) Auflösung setzte Krystalle von Chromalaun ab.

Uran.

Die Pechblende oder das Uranpecherz wurde früher als ein Zinkerz, von Werner als ein Eisenerz, von Anderen als wolframhaltig betrachtet. Klaproth entdeckte darin 1789 ein eigenthümliches Metall, welches er nach dem 1781 von Herschel entdeckten Planeten Uranus nannte. (Leonhardi schlug in seiner Uebersetzung von Macquer's chemischem Wörterbuch (1790) dafür den Namen Klaprothium vor, dem aber keine Aufnahme zu Theil wurde.) Klaproth fand denselben Bestandtheil 1790 in dem Uranglimmer (der bisher Grünglimmer genannt worden war, und als dessen Bestandtheile Bergman Salzsäure, Thonerde und Kupfer angegeben hatte, weshalb ihn Werner als Chalkolith bezeichnete) und 1797 im Uranocher.

Klaproth hielt den Körper, welchen er bei dem Glühen des gelben Urankalkes (Uranoxydhydrats) mit reducirenden Substanzen erhielt, für metallisches Uran. Ihm folgten darin Richter (1792), Bucholz (1804), Schönberg, welcher (1813) die Zusammensetzung der Uranoxyde in Berzelius' Laboratorium untersuchte, Arfvedson (1822), Berzelius selbst (1823), und welche Chemiker sonst über das Uran arbeiteten, bis Péligot 1841 nachwies, daß der bisher für Uran gehaltene Körper Uranoxydul sei, und das wahre Metall darstellen lehrte.

Mangan. Braunstein; Bekanntwerden u. Benennung desselben.

Die Entdeckung des Mangans leitete sich aus der Untersuchung des Braunsteins ab. Dieses Mineral war bereits den Alten bekannt, wurde aber von ihnen mit dem Magneteisen verwechselt. Nur durch diese Annahme läßt sich wenigstens erklären, wie Plinius, der wiederholt angiebt, daß man vorzüglich farbloses Glas zu machen suche, öfters anmerkt, man wende den Magnet zur Glasbereitung an. Auch seine Ausdrucksweise, der Magnet ziehe aus dem Glas die (verunreinigende) Feuchtigkeit an, deutet darauf hin, daß hier Braunstein gemeint ist. (Mox, ut est astuta et ingeniosa solertia, non fuit contenta nitrum miscuisse; coeptus addi et magnes lapis, quoniam in se liquorem vitri quoque, ut ferrum, trahere creditur, sagt Plinius, nachdem er über die Entdeckung des Glases berichtet hat.) Uebrigens unterscheidet Plinius mehrere Arten des Magnets, und diejenige, von welcher er sagt: magnes qui niger est et feminei sexus, ideoque sine viribus (das Eisen anzuziehen), mag vor-

zugsweise Braunstein gewesen sein. Mit geringerer Wahrscheinlichkeit haben einige einen Stein, der bei Plinius alabandicus heißt und von welchem dieser sagt: liquatur igni et funditur ad usum vitri, gleichfalls für Braunstein erklärt. (In späterer Zeit wird deshalb alabandicus manchmal zur Bezeichnung des Braunsteins gebraucht; auch die Bezeichnung siderites oder siderea, die eigentlich auf den Magnet ging, wird manchmal auf den Braunstein bezogen.)

Braunstein; Bekanntwerden u. Benennung desselben.

Ueber den Ursprung des Wortes Magnet ist nichts Sicheres bekannt. Einige der Alten geben an, es komme von Magnesia, dem Namen einer Stadt in Lydien; Andere, es komme von Magnes, als dem Namen dessen, der zuerst seine Wirkung auf Eisen beachtet habe. Gewiß ist aber, daß die früheren Benennungen für den Braunstein mit denen für den Magnet identisch waren. Später mußte man auf den Unterschied des Magnets von dem Braunstein aufmerksam werden, und in Plinius' Unterscheidung zweier Geschlechter des Magnets (des männlichen und des weiblichen) liegt vielleicht der Grund, weshalb im Mittelalter der eigentliche Magnet noch als magnes oder magnesius lapis, der Braunstein hingegen als magnesia bezeichnet wurde. Unter letzterem Namen spricht von diesem im 13. Jahrhundert Albertus Magnus in seinem Werke de mineralibus: Magnesia, quem quidam magnosiam vocant, lapis est niger, quo frequenter utuntur vitrarii; hic lapis distillat et fluit in magno et forti igne, et non aliter, et tunc immixtus vitro ad puritatem vitri deducit substantiam. Im 15. Jahrhundert kommt der deutsche Name Braunstein vor; Basilius Valentinus nennt in seinem letzten Testament »den Braunstein, daraus man Glaß und Eisenfarb machet«, betrachtet ihn aber als ein Eisenerz (»oft verwandelt er« [der Eisenstein] seine Farb und Natur, als nach ihm erfolgen Glaßköpff, haematiten, Braunstein, Osemund, Bolus, mit sammt dem Rötelstein und Eisenschaal, die alle noch des Eisens Natur an sich nehmen,« sagt er in derselben Schrift). Neuere lateinische Wörter möglichst vermeidend, bezeichnet Agricola, um die Mitte des 16. Jahrhunderts, in seiner Schrift de re metallica den Braunstein wie den Magnet, und hält auch beide für identisch; wo er über die Glasbereitung handelt, sagt er: Adjiciatur minuta magnetis particula; certe singularis illa vis nostris etiam temporibus, aeque ac priscis; ita in se liquorem vitri trahere creditur, ut ad se ferrum allicit; tractum autem purgat, et ex viridi vel luteo candidum facit. Mehrere Schrift-

Braunstein: Bekanntwerden u. Benennung desselben.

steller, welche während des 16. Jahrhunderts lebten, nennen den Braunstein unter mehr oder weniger veränderten Namen. So Camillus Leonardus, ein italienischer Arzt, welcher in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts lebte, und ein Speculum lapidum schrieb: Alabandicus — — est utilis ad vitrariam artem cum vitrum clarificet et albefacit. Reperitur in multis Italiae locis, et a vitrariis Mangadesum dicitur. Michael Mercati (gleichfalls italienischer Arzt, geboren 1541, gestorben 1593) sagt in seiner Metallotheca: Manganensis cum veteribus ignotus fuerit, modo notissimus et quotidiani usu existit; Manganese a figulis nominatur ab effectu, corrupto quidem nomine, quod scilicet vasa magnonizet (soll heißen schwarz glasirt). — — Cum figulis, tum vitrariis usum praebet; nam vitrum tingit purpureo colore ipsumque depurat, adeo ut si viride vel flavum suapte natura sit, ejus mistione albescat puriusque efficiatur. Hieronymus Cardanus sagt in seiner Schrift de subtilitate (1553): Syderea, quam Manganensem Itali vocant, terra est repurgando vitro aptissima, illudque tingens colore coeruleo. So kamen in dem 16. Jahrhundert Bezeichnungen, aus welchen das heutige Manganesium hervorging, neben der älteren Magnesia in Gebrauch, und verdrängten allmälig die letztere (siehe unten). Ich weiß nicht, wie alt die von der früher hauptsächlichsten Anwendung des Braunsteins hergenommenen Benennungen sapo vitriariorum, savon du verre oder des verriers, Glasseife und ähnliche sind.

Ansichten über seine Zusammensetzung.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, wie der Braunstein stets zu den Eisenerzen gezählt wurde. (Einen Irrthum, welchen selbst damals nur wenige theilten, beging Libavius in seiner Abhandlung de natura metallorum, wo er das Antimon mit dem Braunstein verwechselte, und selbst das aus dem ersteren zu erlangende Metall Magnesia nannte.) Erst Pott, welcher 1740 sein »examen chymicum magnesiae vitrariorum, Germanis Braunstein« publicirte, zeigte, daß das Eisen nicht zu den Bestandtheilen des Braunsteins gehört. Er stellte mehrere Manganſalze dar, ohne jedoch das eigenthümliche Metall zu erkennen. Er schloß aus seinen Versuchen, der Braunstein bestehe aus einer gewissen alkalischen Erde, welche der Alaunerde sehr ähnlich sei und aus den Auflösungen des Braunsteins durch Alkalien mit weißer Farbe niedergeschlagen werde (es war das Manganoxydulhydrat), und aus einem zarten Phlogiston, welches sich aus der äußeren metallischen Farbe des Braunsteins und aus den Farben, die der Braunstein dem

Alkali oder dem Glase bei dem Zusammenschmelzen mittheile, erkennen lasse. Cronstedt, welcher in dem Braunstein nichts anderes Metallisches als etwas Zinn zu finden glaubte, zählte ihn 1758 zu den Erdarten, und Sage gar zu den Zinkerzen. Zwischen diesen verschiedenen Ansichten schwankten die der anderen Mineralogen, von denen indeß der größere Theil sich übereinstimmend mit Pott aussprach. J. G. Kaim gab in seiner Dissertation de metallis dubiis 1770 davon Nachricht, daß er aus Braunstein mit schwarzem Fluß bei starkem Feuer ein blaulichweißes brüchiges Metall erhalten habe, aber seine Angaben fanden keine Beachtung. Braunstein Ansichten über seine Zusammensetzung.

1774 erschien endlich Scheele's Abhandlung, welche genügende Beweise für den Gehalt des Braunsteins an einem eigenthümlichen Metall enthielt. Scheele behandelte den Braunstein mit den verschiedenartigsten Reagentien; vorzüglich hob er hervor, daß der Braunstein eine starke Anziehung zum Brennbaren habe (brennbare Körper leicht oxydire oder sauerstoffreich sei), und daß der Braunstein sich mit keiner Säure zu einer farblosen Auflösung verbinden könne, ohne Brennbares aufgenommen (eine Desoxydation erlitten) zu haben; die Auflösungen, in welchen Braunstein ohne Brennbares aufgenommen zu haben enthalten sei, seien blau oder roth. Ueber die Grundmischung des Braunsteins blieb Scheele noch ungewiß; die in diesem Mineral enthaltene Erde (das Manganoxydul) schien ihm am meisten Aehnlichkeit mit der Kalkerde zu haben, und selbst eine Umwandlung der ersteren in die letztere schien ihm möglich. Aber noch in demselben Jahre zeigte Bergman, hauptsächlich aus Scheele's Versuchen, daß mit großer Wahrscheinlichkeit in dem Braunstein ein neues Metall enthalten sei; er hob besonders hervor, daß der Braunstein die Glasflüsse färbe und daß seine Auflösungen durch Blutlaugensalz gefällt werden, Eigenschaften, welche seiner Meinung nach auf einen Metallkalk und nicht auf eine Erde hinweisen. Noch in demselben Jahre konnte er auch melden, daß Gahn die Reduction des Braunsteinmetalls wirklich bewerkstelligt habe. Entdeckung des Braunsteinmetalls

Das neue Metall wurde nach den abweichenden Bezeichnungen für Braunstein verschiedenartig benannt. Im Deutschen wurde es als Braunsteinkönig und Braunsteinmetall unterschieden, im Lateinischen durch Bergman als Magnesium. In anderen Sprachen, wo die Aehnlichkeit der Bezeichnungen für Braunstein und Bittererde (schwarze und weiße Magnesia) Benennung desselben.

Benennung des Braunsteinmetalls.

und der Mangel an einem eigenthümlichen Namen für den ersteren leicht Verwechselungen veranlassen konnte, benannte man bereits den Braunstein ziemlich allgemein als Manganesium; so in der französischen, englischen und italienischen Sprache, und das neue Metall wurde als Manganesmetall unterschieden. In der Nomenclatur, welche die französischen Antiphlogistiker 1787 aufstellten, wurde das neue Metall Manganesium genannt, aber ihre Anhänger in Deutschland behielten alle Bergman's Bezeichnung Magnesium bei, und erst im Anfang des jetzigen Jahrhunders findet man die Benennungen Manganes und Mangan auch im Deutschen gebraucht; die letztere abgekürzte Bezeichnung wurde 1808 von Buttmann vorgeschlagen und von Klaproth in Gebrauch gebracht.

Ueber die Darstellung des Sauerstoffgases aus Braunstein vergl. Theil III. S. 202.

Ueber die Wirkung des Braunsteins auf Glas.

Das oben Mitgetheilte ergiebt, wie alt die Anwendung des Braunsteins zur Bereitung farbloſen Glases ist. Die aus Mercati's und Cardanus' Schriften angeführten Stellen zeigen zugleich, daß schon im 16. Jahrhundert bekannt war, der Braunstein könne nicht allein das Glas entfärben, sondern auch färben. Porta, Libavius u. A. empfahlen ihn schon zu jener Zeit, um amethystfarbige Glasflüsse zu bereiten. Boyle wußte, daß es nur auf das Mengenverhältniß ankommt, je nach welchem der Braunstein das Glas ganz dunkel oder röthlich färbt oder farblos macht. — Die Ansichten, nach welchen man sich früher die entfärbende Wirkung des Braunsteins auf Glas erklärte, waren hauptsächlich folgende. So lange man noch den Braunstein als einen Körper, der Alaunerde enthalte, betrachtete, behauptete man, die Alaunerde habe die Eigenschaft, die Farben der Gläser wegzunehmen (so Westfeld 1767); Scheele war der Ansicht, die Farbe des gemeinen Glases rühre von einem Gehalt an brennbaren Theilchen her, und indem er diese wegnehme, mache der Braunstein das Glas farblos und werde dadurch zugleich seiner Farbe beraubt (ebenso wie er phlogistisirt farblose Lösungen gebe). Recht künstlich war die durch einen Franzosen, Herrn von Montamy, in seinem Traité des couleurs pour la peinture en email 1765 gegebene Erklärung, wonach die Entfärbung des Glases durch Braunstein darauf beruhen sollte, daß dieser die dunkle Färbung des Glases vermehre; dunkles Glas werfe aber weniger Strahlen zurück und müsse also weniger gefärbt erscheinen. Dieser Erklärung stimmten mehrere seiner Lands-

leute bei; namentlich fand Macquer den Gedanken fein und sinnreich. Bei mehreren der ersten Anhänger der antiphlogistischen Theorie findet man gleichzeitig die Ansicht ausgesprochen, der Braunstein entfärbe das Glas durch Oxydation der färbenden Substanzen.

Vorkommen des Mangans.

Scheele gab schon in seiner Abhandlung über den Braunstein (1774) an, der Hauptbestandtheil desselben sei auch in Pflanzenasche gewöhnlich enthalten. In demselben Jahre zeigte Bergman, daß der Spatheisenstein häufig Mangan enthält, und später (1781) suchte er den Gehalt des Gußeisens, Schmiedeeisens und Stahls an Mangan genauer zu bestimmen, ohne daß er aber zu richtigen Resultaten gekommen wäre. Seine Methoden, Eisen von Mangan zu trennen, bestanden darin, entweder über das Gemenge von Eisenoxyd und Manganoxyd Salpetersäure wiederholt bis zum Glühen abzuziehen, und dann mit starkem Essig oder verdünnter Salpetersäure das Mangan aufzulösen, oder die Auflösung des Eisens und Mangans durch Blutlaugensalz zu fällen und durch vieles Wasser den Manganpräcipitat von dem eisenhaltigen Niederschlag zu trennen. Richter schlug 1791 zur Trennung das neutrale weinsteinsaure Kali vor, Vauquelin versuchte 1799 zur Trennung beider Metalle saures kohlensaures Kali, Klaproth brachte zuerst, nach Gehlen's Vorschlag, 1802 bernsteinsaures Natron zu diesem Zwecke in Anwendung, und Berzelius und Hisinger fanden 1806, daß auch benzoesaure Salze dazu dienen können.

Trennung desselben vom Eisen.

Das schwefelsaure Manganoxydul stellte Scheele dar und unterschied es von den anderen Salzen, womit es frühere Bearbeiter des Braunsteins verwechselt hatten. So hielt Pott in seiner Lithogeognosie den Braunsteinvitriol für etwas dem Alaun sehr Aehnliches oder ganz Gleiches, und eben dafür hielt ihn Westfeld in seinen »mineralogischen Abhandlungen« 1767; es war hauptsächlich diese Verwechselung, welche viele Naturforscher die Alaunerde als einen Bestandtheil des Braunsteins annehmen ließ. Ganz ähnlich verwechselten mehrere Chemiker den Braunsteinvitriol mit dem Bittersalz; so findet man in Crell's Zeitschriften Abhandlungen von Ilsemann (1782) Schmeißer (1789) u. A., wo dieser Irrthum begangen und in Folge dessen die Bittererde für einen Bestandtheil des Braunsteins angenommen wurde.

Schwefelsaures Manganoxydul.

Daß der Braunstein phlogistisirt (desoxygenirt) werden muß, um mit Säuren Verbindungen einzugehen, zeigte schon Scheele, und gab damit zu der Erkenntniß Anlaß, daß verschiedene Oxydationsstufen des Mangans existiren. Diese verschiedenen Oxydationsstufen genauer zu unterscheiden, ver-

Oxyde des Mangans.

suchte zunächst John (1807), genauer Berzelius (1812) und Arfvedson. Was die Verbindungen des Mangans mit Sauerstoff betrifft, so will ich hier nur Einiges über die früheren Beobachtungen mittheilen, welche der Entdeckung der Manganſäure und Uebermanganſäure vorausgingen.

Manganſaures und übermanganſaures Kali (mineraliſches Chamäleon).

Glauber erwähnt bereits in dem dritten Theile seiner Schrift »Deutschlands Wohlfarth« (1659) der Schmelzung der Magnesia (des Braunsteins) mit fixem Salpeter (Kalihydrat), und giebt an, es entstehe dadurch eine Masse, welche aufgelöst zuerst purpurfarbig, dann blau, roth und grün werde. Er scheint also zunächst übermanganſaures Kali erhalten zu haben. Später nahm man mehr Alkali oder Salpeter im Verhältniß zum Braunstein, so daß die geschmolzene Masse eine anfänglich grüne Lösung gab. In einer anonymen alchemistischen Schrift vom Jahre 1705, betitelt »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« (deren Verfasser Jacob Waiz gewesen sein soll) findet sich folgende Stelle: »Im Piemontesischen Gebürge wird magnesia piemontana gefunden, etliche ist grauschwarz, das Glas wird davon purpur- und amethystfarb. Mit Salpeter geschmolzen und ausgekocht, giebt es Purpurfarbe; die Solution verändert die Farben, ist grasgrün, wird himmelblau, violenfarben und rosenroth«. Als eine neue Beobachtung beschrieb dieselbe Erscheinung Pott in seiner Abhandlung über den Braunstein (1740), wo er angab, die Auflösung sei erst grün, dann werde sie blau und purpurroth, und sie werde wieder grün und zeige die Farbenveränderung auf's Neue, wenn man sie schüttle. Scheele machte gleichfalls bei seiner Untersuchung des Braunsteins (1774) darauf aufmerksam; er erklärte die Farbenveränderung durch die Annahme, die Auflösung des Braunsteins in Kali sei eigentlich blau, in Kali fein suspendirter Braunstein lasse die Flüssigkeit roth erscheinen, die Auflösung von Braunstein in Kali sei grün, wenn gelber Eisenkalk zugemischt sei. Die erste Lösung der Masse, die aus rohem Braunstein mit Salpeter zusammengeschmolzen ist, sei also wegen ihres Eisengehaltes grün; so wie sich das Eisen absetze, werde sie blau; präcipitire man den Braunstein, indem man die Lösung an der Luft Kohlensäure anziehen lasse oder eine andere Säure zusetze, so müsse nun die Flüssigkeit roth erscheinen. Damals kam auch durch Scheele die Benennung »mineralisches Chamäleon« für das Product der Schmelzung von Braunstein und Salpeter in Gebrauch; schon seit längerer Zeit bezeichnete man übrigens jede unorganische Substanz, welche Farbenwechsel zeigt, als mineralisches Chamäleon, wie denn z. B. in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher von

1672 der Hydrophan von dem polnischen Leibarzt Andreas Cnoeffel unter diesem Namen beschrieben wurde.

Mangansaures und übermangansaures Kali (mineralisches Chamäleon).

Die Ursache der Farbenveränderung des mineralischen Chamäleons wird von den auf Scheele folgenden Schriftstellern sehr verschieden angegeben. Einige, wie z. B. Fourcroy (1793), gaben sehr oberflächlich an, verschiedener Gehalt an Sauerstoff, Wärmestoff und vielleicht an Stickstoff möge die verschiedene Färbung bedingen; andere, wie z. B. Bucholz (1809), meinten, in der grünen Auflösung sei eine niedrigere Oxydationsstufe, als der Braunstein, enthalten, und das Rothwerden beruhe auf Sauerstoffabsorption aus der Atmosphäre. Zu richtigeren Ansichten hierüber leiteten erst die Untersuchungen von Chevillot und Edwards. Diese fanden 1817, daß sich bei dem Glühen von Braunstein mit Kali kein Chamäleon bildet, wenn aller Sauerstoff der Luft abgeschlossen ist, daß die Bildung leichter im Sauerstoffgas als in der atmosphärischen Luft erfolgt, und daß dabei stets eine Sauerstoffabsorption stattfindet. Sie beobachteten, daß sich bei Anwendung von mehr Braunstein und weniger Kali unmittelbar eine rothe Verbindung bildet, welche man krystallisirt erhalten kann, und worin das Kali neutralisirt ist. 1818 fanden sie, daß auch Natron, Baryt und Strontian mit Braunstein unter Sauerstoffabsorption Salze bilden. Sie schlossen, daß sich bei diesen Operationen der Braunstein in eine Säure, die Mangansäure, verwandle (welche sie jedoch nicht isoliren konnten), und daß die grüne Auflösung des Chamäleons sich von der rothen durch größeren Kaligehalt unterscheide. Forchhammer unterschied zuerst 1820 in dem grünen und dem rothen Chamäleon zwei verschiedene Säuren des Mangans; Mitscherlich bestimmte 1830 die richtige Zusammensetzung derselben; seine Untersuchung wurde 1832 ausführlicher bekannt.

Arsenik. Erste Bekanntschaft mit Verbindungen desselben.

Von den Arsenikverbindungen waren am ersten die mit Schwefel bekannt. Das gelbe und das rothe Schwefelarsenik wurden von den Alten nicht unterschieden; für beide gebrauchten die Griechen die Bezeichnungen σανδαράχη und ἀῤῥενικόν oder ἀρσενικόν; die erstere findet sich schon bei Aristoteles im 4. Jahrhundert vor Chr., die zweite bei seinem Schüler Theophrastos. Im 1. Jahrhundert unserer Zeitrechnung giebt Dioskorides weitläufigere Nachrichten über Arsenik und Sandarach;

Arsenik. Erste Bekanntschaft mit Verbindungen desselben.

jenes scheint nach seiner Beschreibung vorzüglich Auripigment, dieses Realgar gewesen zu sein; wenigstens giebt er von dem Arsenik an, das beste sei χρυσίζον τῇ χρόᾳ, goldähnlich an Farbe, von der Sandarache, man ziehe vor τὴν καταχορῇ πυῤῥὰν, κινναβαρίζουσαν τὴν χρόαν, die gesättigt röthliche, dem Drachenblut an Farbe ähnliche. In chemischer Beziehung berichtet er nur, man röste das Arsenik, indem man es in einem irdenen Geschirr erhitze, bis es brenne und die Farbe verändere, ohne daß jedoch angegeben wird, welche neue Eigenschaften ihm hierdurch zukommen. Ueber die giftige Wirkung des neu entstehenden Körpers sagt Dioskorides nichts, ebensowenig Plinius, welcher letztere übrigens auch mittheilt, verfälschte sandaracha werde aus gebranntem Bleiweiß (Mennige) bereitet. Für arsenicum wird auch schon von Plinius und Vitruv die Bezeichnung auripigmentum gebraucht.

Eine bestimmte Kenntniß des weißen Arseniks oder der arsenigen Säure findet sich zuerst bei Geber im 8. Jahrhundert. In den lateinischen Uebersetzungen seiner Schriften wird dieser Körper von dem Schwefelarsenik nicht durch einen besonderen Namen unterschieden, sondern nur als sublimirter Arsenik bezeichnet; es scheint, daß Geber die arsenige Säure durch Verbrennen des Schwefelarseniks und durch Auffangen dessen, was dabei sublimirt, erhalten habe, und richtig bemerkt er, dieser Sublimat sei nur flüchtig, aber nicht mehr verbrennlich, wie es der Körper doch war, aus dem er entstanden; quod vero per sublimationem removeatur, patet experimento, quoniam arsenicum, quod prius ante sui sublimationem impurum erat, post ejus sublimationem inflammari se non permittit, sed solummodo sine inflammatione recedit, sagt er in seiner Summa perfectionis magisterii. Uebrigens unterscheidet Geber ein (natürliches Schwefel-) Arsenik citrinum et rubeum. Vollständiger unterschied Avicenna im 11. Jahrhundert (wie Bergman in seiner Abhandlung über den Arsenik mittheilt, ohne daß ich jedoch angeben kann, in welcher Schrift sich die angeführte Stelle befindet, und mit welchem Rechte diese Schrift Avicenna zugeschrieben wird) gelben, rothen und weißen Arsenik, und macht auch auf die giftigen Eigenschaften des letzteren und seines Sublimats aufmerksam: Arsenicum aliud est album, aliud citrinum, aliud rubeum. Album ex eo interficit, et sublimatum ex eo interficit. Der weiße Arsenik ist allen abendländischen Alchemisten bekannt. Im 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus über den Arsenik im Allgemeinen in seiner »Wiederholung

des großen Steins der uralten Weisen«: »In seiner Farbe ist der Arsenicus weiß, gelb und roth; er wird sublimirt für sich ohne Zusatz, und auch mit Zusatz nach vielerlei Manier. Allein so er durch Saltz und den Martem (Eisen) aufgetrieben wird, ist er durchsichtig wie ein Krystall anzusehen.«

Wie der Arsenik eine Bezeichnung für ein hypothetisches Element der Metalle abgab, wurde bereits bei den Ansichten über die Zusammensetzung der Metalle, Theil III, Seite 97, angeführt.

Frühere Ansichten über die chemische Natur des (weißen) Arseniks

Ueber die Constitution des Arseniks (wir müssen dies Wort vorerst noch in der unbestimmten Bedeutung der früheren Zeit nehmen) hatten sehr lange viele Chemiker dieselbe aber gleich irrige Ansicht, er sei etwas Aehnliches wie Schwefel. Es scheinen zu dieser Meinung Beobachtungen an Schwefelarsenik geführt zu haben, und später die Wahrnehmung, daß der Arsenik wie der Schwefel die Metalle vererzt. So sagt schon Geber, der Arsenik sei dem Schwefel ganz ähnlich (vergl. Theil III, Seite 97); ebenso Avicenna. Später gab man genauer an, der Arsenik bestehe zum größten Theil aus Schwefel. Libavius sagt um 1600 in einer Abhandlung de natura metallorum: Arsenicum est succus mineralis pinguis, inflammabilis, vicinus sulphuri, virulentior tamen ob salem conjunctum; constans pinguetudine sulphurea, hydrargyro pauco et spiritu salis. N. Lemery meint in seinem Cours de chymie (1675): L'arsenic est une matière minerale composée de beaucoup de soulfre et de quelques sels caustiques. Ernstlich bestritt Kunkel in seinen »Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der weiße Arsenik Schwefel enthalte oder dem Schwefel ähnlich sei. — Auch spätere Chemiker meinten, ähnlich wie Libavius, in dem weißen Arsenik seien salzartige Stoffe enthalten; namentlich schien ihnen die Auflöslichkeit desselben in Wasser dieses anzuzeigen. So deutete auch Becher darauf hin, es möge Salzsäure darin enthalten sein; in Neumann's medicinischer Chemie (1749) ist die Ansicht ausgesprochen, er enthalte Schwefelsäure; der Bergrath Pörner zu Freiberg äußerte noch 1771 in seinen Anmerkungen zu Baumé's Abhandlung vom Thon, in dem Arsenik befinde sich eine mit Salz- und Vitriolsäure genau verbundene kieselartige Erde.

Bekanntwerden des metallischen Arseniks.

Früher erscheint indeß auch schon die richtigere Meinung, der Arsenik sei eine metallische Substanz, sowie auch die Metallisation des gemeinen Arseniks schon lange bekannt ist. In Geber's Schrift de fornacibus

Bekanntwerden des metallischen Arsenik's.

wird bereits arsenicum metallinum genannt, aber in einer undeutlichen Stelle, aus welcher sich über die Bereitung dieses Präparats, oder ob es wirklich reguliniſcher Arſenik war, nichts entſcheiden läßt. Im 13. Jahrhundert ſagt Albertus Magnus von der Metalliſation des Arſeniks in ſeiner Schrift de alchymia: Arsenicum fit metallinum fundendo cum duabus partibus saponis et una arsenici. Im 15. Jahrhundert betrachtet Basilius Valentinus den Arſenik als eine Abart (einen Baſtard) der Metalle (vergl. Theil III, Seite 94 f.), und vergleicht ihn namentlich mit Queckſilber und Antimon; »der Arsenicus iſt dem Mercurio und Antimonio gleichwie ein Banckhard in der Freundſchaft zugewandt«, ſagt er in ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen«. Im 16. Jahrhundert meldet Paracelſus in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen, »daß der arsenicus von Künſtlern in viel Weg verendert wird und verkert, etwan in ein metalliſch Arth,« und ebendaſelbſt nennt er auch »arsenicum metallinum, der auff metalliſch prepariert ſei«. Im 17. Jahrhundert ſchreibt N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) vor, reguliniſchen Arſenik durch Erhitzen von weißem Arſenik mit Pottaſche und Seife darzuſtellen. Becher betrachtet in ſeiner Physica subterranea (1669) den weißen Arſenik als etwas metalliſches: Arsenicum ex terra sulphuris, quae inest sali communi, et metallo intermixto constat. Unter der Schwefelerde, welche im Kochſalz ſtecke, ſcheint Salzſäure verſtanden zu ſein, welche Becher in allen flüchtigen metalliſchen Subſtanzen annahm, ſo z. B. unrichtig im Queckſilber (vergl. da) und richtig in den Hornmetallen; ſo nennt er auch das Queckſilber einen flüſſigen Arſenik, und betrachtet das Queckſilber und die Hornmetalle als Arſenikarten. — Den Arſenikkönig ſicherer als durch Bereitung in einem Schmelztiegel, nämlich durch Sublimation, darzuſtellen, lehrte zuerſt J. F. Henckel in ſeiner Pyritologia 1725. Dieſe Methode beſchrieb auch G. Brandt, welcher in den Schriften der Upſaler Akademie für 1733 Beweiſe dafür gab, daß der reguliniſche Arſenik als ein wahres Halbmetall betrachtet werden müſſe, deſſen Kalk der weiße Arſenik ſei. Dieſe Anſicht unterſtützte J. Browall in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1744, und Monnet (1774) in einer Abhandlung über den Arſenik, welche einen von der Berliner Akademie ausgeſetzten Preis davontrug; der letztere Chemiker widerlegte zugleich die immer noch hin und wieder geäußerte Anſicht, der Arſenik trage als ein Element der Metalle zu ihrer Erzeugung bei. Der weiße Arſenik wurde von nun an

als der Kalk eines eigenthümlichen Metalls anerkannt, und wenngleich noch einzelne Ansichten über die Constitution und die künstliche Zusammensetzung des ersteren geäußert wurden, welche an Becher's und seiner Zeitgenossen Meinungen erinnern, so fanden sie doch keine Anhänger mehr. (So behauptete noch N. Sokoloff in den Denkschriften der Petersburger Akademie für 1782, Arsenik sei Schwefel oder Salzsäure mit brennbarer Metallerde vereinigt, was er dahin verdeutlichte, der Arsenik sei der Geist des gemeinen Schwefels, aber durch Salzsäure oder das metallische Mittelsalz derselben in seinen besondern Zustand versetzt.)

Vorkommen des Arseniks.

Hinsichtlich des Vorkommens des Arseniks wurden die ältesten Wahrnehmungen an den natürlichen Schwefelverbindungen gemacht. Auch an anderen Mineralien machte man schon früher Beobachtungen, welche auf einen Arsenikgehalt hätten schließen lassen können; so sagt Albertus Magnus in seiner Schrift de rebus metallicis von den Mineralien, welche er unter der Bezeichnung Marchasita zusammenfaßt (Kiese im Allgemeinen), sie enthalten zweierlei Substanzen, Schwefel, und sodann eine andere Substanz, vermöge welcher sie dem Kupfer eine weiße Farbe mittheilen können; diese zweite Substanz hält er aber für etwas Mercurialisches. Bekannter muß zu Basilius Valentinus' Zeit der Arsenikgehalt vieler Erze gewesen sein, da die bei ihm vorkommende Bezeichnung »Hüttenrauch« für den weißen Arsenik dafür spricht, daß man damals schon die bei dem Rösten arsenhaltiger Erze entweichende Substanz beachtet habe. — Marggraf behauptete 1747, alles Zinn enthalte Arsenik, und zwar in erheblicher Quantität; das reinste im Handel vorkommende Malacca-Zinn bestehe etwa zum achten Theile seines Gewichts aus diesem Gift. (Schon C. J. Geoffroy hatte 1738 bei der Calcination der meisten Arten von Zinn einen Rauch bemerkt, der ihm arsenikalisch zu sein schien.) Marggraf's Methode, das Arsenik zu entdecken, war die, daß er das verdächtige Metall in Königswasser, das mit Salmiak bereitet war, auflöste. Blieb ein Rückstand, so wurde dieser als Arsenik betrachtet, und die Krystalle, welche sich bei dem Abdampfen und Erkalten der Lösung bilden, halten nach ihm gleichfalls Arsenik, denn auf Kupfer erhitzt machen sie einen weißen Fleck und verursachen einen Knoblauchgeruch, und mit Schwefel erhitzt geben sie einen Sublimat, der für Schwefelarsenik gehalten wurde. Marggraf's Behauptung gab Veranlassung, daß in Paris eine Commission, bestehend

aus H. M. Rouelle, Charlard und Bayen, niedergesetzt wurde, den Arsengehalt des Zinns zu prüfen. Ihre Resultate wurden 1781 publicirt; auch sie gaben zwar an, Arsenik gefunden zu haben, aber höchstens Einen Gran in der Unze Zinn. Die Besorgnisse, welche Marggraf erregt hatte, wurden hierdurch beseitigt. — Die in letzterer Zeit wieder zur Sprache gekommene Frage über einen Arsengehalt der meteorischen Massen wurde schon 1816 durch Monheim angeregt, welcher in der (angeblich meteorischen) Eisenmasse von Aachen Arsenik fand, was durch Stromeyer bestätigt wurde.

Kennzeichen des Arseniks.

Die Eigenschaft des Arseniks, Kupfer weiß zu färben, wurde längere Zeit als das wichtigste Kennzeichen des ersteren Stoffes betrachtet. Stephanos Alexandrinos, der im Anfange des 7. Jahrhunderts zu Alexandrien lehrte und *περὶ χρυσοποιΐας πράξεις ἔννεα* (neun Abhandlungen über die Goldbereitung) schrieb, ist der erste, welcher jener Eigenschaft des Arseniks deutlich erwähnt. Geber im folgenden Jahrhundert kennt sie gleichfalls; in seiner Summa perfectionis magisterii sagt er, es gebe ein zweifaches Mittel, Kupfer weiß zu machen (medicina Venerem dealbans), Quecksilber und Arsenik; sublimirter Arsenik mit Kupfer erhitzt färbe dieses weiß, aber die Sache gelinge nur demjenigen gut, der mit den Handgriffen der Sublimation (Arsenik metallisch darzustellen?) wohl erfahren sei. Auch könne man den Arsenik zuerst mit Silber verbinden und dann die Mischung auf Kupfer anwenden; das gebe eine ganz eigenthümliche Färbung (dealbat enim peculiose). Diese Eigenthümlichkeit scheint man aber sehr verkannt zu haben, denn man hielt das weiße silberhaltige Kupfer geradezu für Silber; so meint Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte Silber, wenn man den weißen Sublimat von verbranntem Schwefelarsenik (auripigmentum in album sublimatum) mit Kupfer verbinde und der Mischung noch das halbe Gewicht an reinem Silber zusetze. Doch wußte schon Albertus Magnus, daß diese alchemistische Verwandlung des Kupfers in Silber nur scheinbar ist, und daß in starker Hitze sich der Arsenik vom Kupfer trennt; arsenicum aeri conjunctum penetrat in ipsum, et convertit in candorem; si tamen diu stet in igne, aes exspirabit arsenicum, et tunc redit pristinus color cupri, sicut de facili probatur in alchymicis, ist sein Urtheil in der Schrift de rebus metallicis.

Andere Reagentien auf Arsenik wurden erst spät gesucht, nachdem man sich lange mit den trügerischsten Indicien begnügt hatte. Es zeigt dies die

oben angeführte Untersuchung Marggraf's über den Arsengehalt des Zinns, und noch in den chemischen Werken um 1780 ist als Kennzeichen einer stattgehabten Arsenikvergiftung allein das angegeben, man finde alsdann in dem Magen und den Gedärmen des Verstorbenen entzündete Stellen, und gewöhnlich auch noch Arsenik in Substanz, der sich dann, auf glühende Kohlen geworfen, an dem entstehenden Knoblauchgeruche leicht erkennen lasse. Unter denjenigen, welche sich zuerst bestrebten, den Arsenik mit größerer Sicherheit nachzuweisen, ist vorzüglich Hahnemann zu nennen, welcher in seiner Schrift »über die Arsenikvergiftung«, 1786, empfahl, den Arsenik, wo solcher zu vermuthen sei, in Auflösung zu bringen, und ihn hierin mittelst Kalkwasser, Schwefelwasserstoff und Kupfersalmiak nachzuweisen. — Die längere Zeit hauptsächlich angewandte Methode, den Arsenik aus Theilen des menschlichen Körpers durch Kochen derselben mit verdünntem Kali in Auflösung zu bringen, gab zuerst V. Rose der Jüngere 1806 an. Kennzeichen des Arseniks.

Nachdem man den reguliniſchen Arsenik als ein eigenthümliches Metall anerkannt hatte, betrachteten ausgezeichnete Chemiker unter den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie den weißen Arsenik als einen chemisch unzerlegbaren Körper, das Arsenikmetall als die Verbindung desselben mit Phlogiston. Daß sich der weiße Arsenik mit wässerigen Alkalien verbinde, zeigte Macquer 1746 und 1748; er nannte die so entstehenden Verbindungen foies d'arsenic, Arseniklebern, was an die früheren Ansichten erinnert, wo man den weißen Arsenik als etwas dem Schwefel Aehnliches betrachtete. Ueber die richtigere Benennung dieser Verbindungen vergl. unten. Arsenigs. Salze.

Später entdeckte man, der weiße Arsenik sei nicht vom Phlogiston gänzlich befreit, sondern er könne noch mehr dephlogistisirt (oxydirt) werden. — Die Bekanntschaft mit arsenikſauren Verbindungen läßt sich weit vor die Zeit zurückverfolgen, wo man die Arsenikſäure selbst darstellen lernte. Schon Paracelsus erhitzte den weißen Arsenik mit Salpeter, und wandte das entstehende Präparat arzneilich an; er nannte es arsenicum fixum. Libavius lehrte in seiner Alchymia, butyrum arsenici dadurch zu bereiten, daß man weißen Arsenik mit seinem doppelten Gewicht Salpeter gemischt nach und nach in ein glühendes Gefäß eintrage; die Masse soll darin so stark erhitzt werden, ut instar butyri in lebete resideat; refrigeratum albescet. Auch van Helmont wußte, daß weißer Arsenik mit Salpeter Arsenikſäure und ihre Verbindungen.

Arsenikſäure und ihre Verbindungen.

zu einem feuerfesten Salze vereinigt werden könne. N. Lemery beschreibt in seinem Cours de chymie ein Präparat, das er arsenic caustique nannte, und welches aus arsenikſaurem und schwefelsaurem Kali mit überschüſſigem Alkali bestand; es wurde durch Verpuffen von weißem Arsenik und Schwefel mit Salpeter und längeres Glühen des entstehenden Körpers erhalten. Glauber hatte in seinen novis furnis philosophicis (1648) eine Methode angegeben, Salpetersäure durch Destillation von Salpeter mit weißem Arsenik zu bereiten, aber er untersuchte den Rückstand in der Retorte nicht. Macquer entdeckte 1746, daß in diesem Rückstande ein eigenthümliches krystallisirbares Salz enthalten sei, welches er sel neutre arsenical, arsenikalisches Mittelsalz, nannte; 1748 stellte er auch das arsenikſaure Natron dar. In seinem Dictionnaire de chymie theilte er 1778 die Beobachtung mit, bei starker Erhitzung des weißen Arseniks mit (unreiner?) Vitriolsäure habe er einen feuerfesten glasartigen Rückstand erhalten, welcher an der Luft langsam zu einer starken Säure zerflossen sei. Er hatte hier vielleicht Arsenikſäure *), allein ohne sie als die Säure zu erkennen, welche in den von ihm entdeckten Salzen enthalten ist, obgleich damals bereits Scheele die Entdeckung dieser Säure gemacht hatte. Scheele beschrieb 1775, wie der weiße Arsenik noch weiter dephlogistisirt werden könne. Er bewirkte dies, indem er in ein Gemenge von weißem Arsenik und Wasser Chlor leitete, und auch durch Behandeln des weißen Arseniks mit Königswasser. Er nannte den entstehenden Körper Arsenikſäure und beschrieb seine Salze und sein Verhalten zu anderen Substanzen vollständig.

*) Aus dem Tagebuche, welches Cavendish über seine chemischen Arbeiten führte, und das theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 veröffentlicht wurde, geht hervor, daß Cavendish bereits um 1764 die Arsenikſäure sehr genau kannte. Er stellte sie dar durch Erhitzen des weißen Arseniks mit starker Salpetersäure, und erhielt nach dem Abdampfen einen festen Körper, welcher die Feuchtigkeit aus der Luft anzog, wenig Wasser zur Lösung brauchte, sich als eine ziemlich starke Säure erwies, und mit Kali das gewöhnliche (Macquer'sche) Mittelsalz gab. Er erhielt dem Gewichte nach mehr Arsenikſäure, als er arsenige Säure angewandt hatte, und schloß, dies rühre von der Aufnahme von Wasser her, denn von der Abwesenheit der Salpetersäure in der von ihm dargestellten Arsenikſäure überzeugte er sich durch einen besonderen Versuch. Er stellte noch mehrere Beobachtungen an dieser Säure an, welche er als arsenical acid bezeichnete, und von der er glaubte, sie enthalte weniger Phlogiston, als der weiße Arsenik. Von allen diesen Versuchen publicirte er aber nichts.

Außer dem, was schon oben über die früheste Kenntniß des Schwefelarseniks mitgetheilt wurde, berichten noch Dioskorides und andere Schriftsteller der Alten, das Schwefelarsenik mache die Haare ausfallen. Die Mischung von Auripigment und Kalk, welche in dem Orient zu diesem Zweck länger in Anwendung zu sein scheint (das Rusma der Türken), lehrte unter den Abendländern zuerst Hieronymus Rosello (unter dem angenommenen Namen Alexius Pedemontanus) in seinem Werke de secretis (1557) bereiten. — Daß das Schwefelarsenik neben Schwefel weißen Arsenik enthalte, glaubte man bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts; wie Becher in seiner Physica subterranea 1669 gemeint hatte: Auripigmentum arsenicum (gemeines weißes) est, nisi quod accedat terra sulphuris communis, so wurde derselbe Körper noch bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur 1787 als oxyde d'arsenic sulfuré jaune bezeichnet. Daß in dem reinen Realgar und Auripigment kein Sauerstoff enthalten ist, zeigte erst Prouſt 1801. Verbindungen des Arseniks mit Schwefel.

Das Chlorarsenik entdeckte Glauber. Seine Furni novi philosophici (1648) enthalten die Vorschrift: »ex Arsenico et Auripigmento ein Butyrum oder dickes Oehl zu distilliren. — Gleicherweiß wie von dem Antimonio gelehret, also auch von Arsenico oder Auripigmento kann mit Saltz und Vitriol ein dick Oehl distilliret werden.« (Bei Libavius bedeutete, wie eben angegeben wurde, Butyrum Arsenici arsenikſaures Kali.) Bald darauf findet sich das Chlorarsenik auch in N. Lemery's Cours de chymie (1675) erwähnt; es wird hier angegeben, bei der Destillation gleicher Theile Arsenik und Aetzsublimat erhalte man eine ätzende Flüssigkeit, welche als huile corrosive d'arsenic oder beure d'arsenic bezeichnet wird. Pott machte in seiner Dissertatio de auripigmento (1720) darauf aufmerksam, daß bei Anwendung von weißem Arsenik der Proceß nicht gelinge, was Bergman in seiner Abhandlung vom Arsenik (1777) bestätigte. Die Darstellung aus arseniger Säure, Kochsalz und Vitriolöl ist schon in Leonhardi's Anmerkungen zu Macquer's chemischem Wörterbuche (1788) angegeben. Chlorarsenik.

Das Arsenikwasserstoffgas entdeckte Scheele 1775 bei seiner Untersuchung der Arsenikſäure. Ließ er diese auf Zink einwirken, so erhielt er ein Gas, welches beim Verbrennen Arsenik absetzte; er erklärte es für entzündliche Luft (Wasserstoff), welche Arsenik aufgelöst halte. Prouſt zeigte 1799, daß es auch entsteht, wenn Zink und verdünnte Schwefelsäure sich Arsenikwasserstoff.

mit arseniger Säure in Berührung befinden, oder wenn Schwefelsäure auf arsenikhaltende Metalle einwirkt.

Cadet's arsenikalische Flüssigkeit.

Die Arsenikverbindung, von welcher Bunsen's Untersuchungen über das Kakodyl ausgingen, wurde durch Cadet (geboren zu Paris 1731, gestorben daselbst 1799) 1760 entdeckt Dieser destillirte eine Mischung von gleichen Theilen weißen Arseniks und essigsauren Kali's; er erhielt eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, deren Selbstentzündlichkeit er beobachtete. Diese Substanz wurde lange Zeit als Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit oder auch (gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts) als flüssiger Pyrophor bezeichnet.

Benennung der Arsenikverbindungen.

Die Nomenclatur der Arsenikverbindungen war längere Zeit sehr verwirrt. Die ältesten Namen arsenicum *), sandarache, auripigmentum bezeichnen das gelbe, wie das rothe Schwefelarsenik, arsenicum außerdem bald auch noch die arsenige Säure und das metallische Arsenik. Für die erstere hat Basilius Valentinus bereits die Bezeichnung Hüttenrauch, das letztere wurde als arsenicum metallinum unterschieden; Arsenicum ohne weiteres Beiwort wurde von dem 16. Jahrhundert an vorzugsweise für den weißen Arsenik gebraucht, für die Schwefelverbindungen von dieser Zeit an fast ausschließlich auripigmentum, sandarache und realgar. Woher der letztere Name stammt, kann ich nicht angeben; man findet ihn bei Libavius, der u. a. in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) realgaria venenosa neben Aetzsublimat da nennt, wo er überhaupt von giftigen Substanzen spricht; und in seiner Abhandlung de sceuastica artis wird eine cadmia (Sublimat vom Schmelzen der Erze) quaedam sulphurea et arsenicalis erwähnt, quam realgar et climiam vel cachymiam vocant barbarie gaudentes Paracelsici. Demnach wäre das Wort aus des Paracelsus Schule hervorgegangen, wo der Gebrauch von neuen Wörtern, die an sich keine Bedeutung haben, häufig war. Mit Realgar (oft heißt es

*) Die spätere alchemistische Ansicht, wonach zur Erzeugung des Goldes zwei entgegengesetzte Principien, ein männliches und ein weibliches, mitwirken sollen (vergl. Theil II, Seite 235), ließ den Arsenik wegen des Doppelsinns seines Namens (ἀῤῥενικόν, Arsenik, ἀῤῥενικός, männlich) zu einem für hermetische Arbeiten besonders gesuchten Material werden. Das Wort ἀῤῥενικόν kommt übrigens in beiderlei Bedeutung weit vor der Zeit vor, für welche sich die Existenz einer solchen alchemistischen Ansicht zuerst nachweisen läßt.

auch Realgal) wird auch gleichzeitig rizigal oder risigallum gebraucht. (Die Schreibarten für dieses Wort sind sehr verschieden; Libavius nennt in seiner Alchymia [1595] rosagallum, Räuschgäl, id est arsenicum citrinum vel sandaracha. Fit ex arsenico et auripigmento confusis. Alii risam galli scribunt.) Die meisten dieser Benennungen gingen sowohl auf rothes als auf gelbes Schwefelarsenik; nur Realgar und Auripigment (aus dem französischen orpiment machte man auch Operment) wurden bestimmter unterschieden. — Der weiße Arsenik hieß vorzugsweise Arsenik bis zu der Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787), wo mit diesem Worte bezeichnet wurde, was bisher stets Arsenikkönig genannt worden war. Der weiße Arsenik hieß jetzt Arsenikoxyd; Fourcroy benannte ihn um 1800 zuerst als acide arsenieux. Die Arsenikſäure erhielt ihre jetzige Bezeichnung sogleich bei ihrer Entdeckung durch Scheele.

Benennung der Arsenikverbindungen.

Antimon.

Den Alten bereits war das natürlich vorkommende Schwefelantimon bekannt, welches überhaupt der Ausgangspunkt für die Darstellung und Untersuchung der Antimonverbindungen gewesen ist. Die chemische Bearbeitung dieses Körpers beschränkte sich im Alterthume auf wenige einfache Operationen, Rösten und Aehnliches; arzneilich wurde er nur äußerlich angewandt. Präparate desselben innerlich anzuwenden versuchte zuerst Basilius Valentinus, welcher gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in seinem »Triumphwagen des Antimonii« die chemische Geschichte dieses Metalls vollständiger gab, als sie damals für irgend ein anderes vorlag. Seinem Beispiel folgten Paracelsus und alle Jatrochemiker, so daß die innerliche Anwendung der Antimonpräparate einen bedeutenden Streitpunkt in dem Kampfe der Jatrochemiker und der Anhänger der alten Galenischen Schule abgab. Es mußte hierdurch stets wieder die Aufmerksamkeit auf die Bereitung antimonialischer Heilmittel gerichtet werden, und die unter den Anhängern und Nachfolgern des Paracelsus herrschende Unsitte, daß jeder nach eignen Geheimmitteln strebte, trug gleichfalls dazu bei, daß bald von dem Antimon mehr Präparate als wirksame Arzneien angepriesen wurden, als von irgend einer andern Substanz. Außerdem arbeiteten auch die Alchemisten seit Basilius Valentinus eifrig in dem Antimon und entdeckten viele neue Verbindungen desselben, welche arzneilich anzuwenden man gleichfalls

Antimon. nicht ermangelte. So war schon früh eine Unzahl von antimonhaltigen Arzneien in Gebrauch; nichts fruchteten dagegen die Verbote, welche die Partei der Galenisten von den Gerichten zu erlangen wußte oder selbst ausgehen ließ (wie denn 1566 das Parlament zu Paris allen dortigen Aerzten die Anwendung des Antimons und der daraus zu bereitenden Arzneien bei der Strafe des Verlustes ihres Rechts, Heilkunde auszuüben, untersagte, und 1603 die medicinische Facultät zu Paris dasselbe that, welches Verbot erst 1666 wieder zurückgenommen wurde), und bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts dauerte eine wahre Manie fort, Spießglanzmittel zu erfinden und zu empfehlen. Von diesen mögen hier nur diejenigen erwähnt werden, welche chemisch wichtige Verbindungen des Antimons sind, oder deren Bereitung mit der Erkenntniß solcher Verbindungen in Zusammenhang stand.

Schwefelantimon. Das natürlich vorkommende Schwefelantimon war dem Dioskorides und dem Plinius unter den Namen *στίμμι* und stibium bekannt; bei beiden wird wenig mehr darüber angegeben, als wie es in der Heilkunst äußerlich angewandt wurde. Von der in dem Orient herrschenden Sitte der Frauen, die Augenbraunen mit Schwefelantimon zu färben oder den Bogen der Augenbraunen zu vergrößern, hieß dasselbe nach Dioskorides auch *πλατυόφθαλμον* (die Augen erweiternd), *γυναικεῖον* (Weibern zukommend) u. a. Auf diese Anwendung des Schwefelantimons ist schon in dem alten Testamente hingewiesen; bei Ezechiel z. B., wo die septuaginta übersetzt haben: *ἐστιβίζου τοὺς ὀφθαλμούς σου* (schminktest du deine Augen mit Spießglanz), und in dem 2. Buch der Könige, wo dieselbe Uebersetzung hat: *ἐστιμμίσατο τοὺς ὀφθαλμοὺς ἀυτῆς* (sie schminkte ihre Augen mit Spießglanz), es rückt hiernach die erste Bekanntschaft mit dem Schwefelantimon in noch frühere Zeit zurück, vor die des Dioskorides. — Den arabischen Chemikern des 8. bis 11. Jahrhunderts ist gleichfalls diese Substanz bekannt; in den lateinischen Uebersetzungen Geber's wird sie als antimonium, bei anderen Arabern soll sie als Alkohol bezeichnet sein (die erwähnte Stelle aus Ezechiel heißt in der spanischen Uebersetzung: alcoholaste tus ojos). Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert kennt den Schwefelgehalt derselben (vergl. unten bei Antimonoxyd), und bald wird anerkannt, sie bestehe aus Schwefel und einem eigenthümlichen Metall. Libavius meint um 1600 in seiner Abhandlung de natura metallorum

noch ziemlich unbestimmt und alchemistischen Ansichten folgend: Antimo- Schwefelantimon.
nium est corpus durum terrestre, fragile, constans ex sulphure et arsenico turbido, et hydrargyro magis terreo. Triplex est; nigrum quod adhibent ad repurgandum aurum, et in quo plus est rubeae tincturae (Schwefel); album vel plumbeum quod est regulus ex illo eductus; et luteum vel subcroceum, quo utuntur magis ad medicinam. Richtigere Ansichten über den Schwefelgehalt des Antimons hatte Glauber (vergl. Theil II, Seite 302); N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675): L'antimoine est un mineral composé d'un soulfre semblable au commun, et d'une substance fort approchante du métal. Ausführlich zeigte Kunkel in seinem Laboratorium chymicum, der Schwefel des rohen Antimons sei ein ganz gemeiner Schwefel, und er lehrte ihn durch Behandlung des Minerals mit Schwefelsäure abscheiden; und auch Boerhave zählte in seinen Elementis chemiae (1732) das rohe Antimon unter die semimetalla sulphurea (Schwefelmetalle).

Die aus Libavius angeführte Stelle zeigt, daß man damals in dem rohen Antimon auch einen mercurialischen Bestandtheil annahm; dieser Ansicht huldigten sogar noch hundert Jahre später Becher, Kunkel und Boyle (vergl. über den mercurialischen Bestandtheil der Metalle im dritten Theile S. 100 f.). Schwieriger ist es, anzugeben, wann die ältere alchemistische Annahme von arsenikalischen Bestandtheilen des rohen Antimons in die richtige Wahrnehmung überging, daß dies Mineral meist arsenikhaltig ist. Von einem Arsengehalt redet in der oben mitgetheilten Stelle schon Libavius, und Angelus Sala sagt in seiner Anatomia antimonii (1617), bei dem Gebrauch von Arzneimitteln, die aus Spießglanz bereitet seien, müsse man hauptsächlich wegen des Arsenikgehaltes des letzteren sehr vorsichtig sein.

Wo bis zur Einführung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) Stibium oder Antimonium ohne weiteren Beisatz gebraucht wird, ist stets die Schwefelverbindung zu verstehen. Die Benennung Spießglas (neuer ist Spießglanz) findet sich im 15. Jahrhundert bei Basilius Valentinus, und geht auf die stengliche Form der am häufigsten natürlich vorkommenden Antimonverbindungen. Von jener Zeit an kommt auch die Bezeichnung Antimonium vor. Man findet mitunter angegeben, dieser Name sei davon abgeleitet, daß Basilius seine Spießglanzpräparate zuerst an seinen Klosterbrüdern probirt habe, für welche die Wirkung so ungünstig gewesen sei, daß

Schwefelantimon. er den Spießglanz selbst antimoine (man sieht, daß die Erklärung von einem Franzosen versucht wurde) genannt habe. Basilius selbst sagt aber in seinem Triumphwagen des Antimonii: »Damit ich, wie nicht unbillig, auch von dem Namen der Materia etwas sage, so soll man das oder dieses wissen, daß diese Materia von den Arabern ist in ihrer Sprache lange Zeit und von Alters her genannt worden Asinat; die Chaldäer habens Stibium intitulirt. In der lateinischen Sprache hat man es bis auf den jetzigen schwebenden Tag Antimonium geheissen. Die sich aber der unsern deutschen Mutterspracb allein einfältig beflissen, haben dieselbe Materia für ein Spießglas ausgerufen zu nennen, aus denen Ursachen, weil solche Materia spießig und ein Glas daraus zu machen ist.« Wenn man auch dem Basilius hier nicht Alles glauben darf, so erscheint doch das als gewiß, daß er den Namen antimonium nicht aus jener Ursache zuerst gegeben hat. Außer den oben dafür angegebenen anderen Namen finden sich bei den Alchemisten noch eine Menge bildlicher Bezeichnungen. Von der Anwendung dieses Körpers zur Reinigung des Goldes (vergl. Theil II, Seite 41 f.) hieß er namentlich auch judex ultimus, balneum regis, lupus metallorum oder lupus rapax (vergl. Thl. II, Seite 222) u. a.

Mineralkermes. Das amorphe Schwefelantimon erhielt bereits Basilius Valentinus auf eine später unbeachtet gebliebene Weise; er sagt nämlich in seinem Triumphwagen des Antimonii, man könne den rohen Spießglanz zu einem rothen Körper sublimiren, wenn man ihn mit armenischem Salze mische (es bilden sich dann Chlorantimon und Schwefelammonium, die nur in Dampfgestalt zusammen existiren können, und beim Erkalten wieder rothes Schwefelantimon und Salmiak geben). Bekannter wurde das rothe Schwefelantimon, als es unter dem Namen Mineralkermes in den Arzneischatz aufgenommen war. Schon Glauber spricht in mehreren seiner Werke undeutlich von der Auflösung und dem Wiederabscheiden des rohen Spießglanzes in Kali, und ebenso N. Lemery, aber ihre Processe wurden unter der Menge von anderen Bearbeitungen des Antimons übersehen. 1714 wurde die Aufmerksamkeit auf das rothe Schwefelantimon gerichtet, als ein Carthäusermönch zu Paris, der von den Aerzten bereits aufgegeben war, durch einen seiner Klosterbrüder, Simon, mittelst einer Arznei gerettet wurde, deren Bereitung der letztere von einem Chemiker de la Ligerie, dieser von einem französischen Officier Chastenay, und dieser selbst von einem deut-

schen Apotheker, der Glauber's Schüler gewesen war, erfahren hatte. Mineralkermes. Durch diese Cur wurde die gebrauchte Arznei berühmt, welche nun als Geheimmittel von den Carthäusern zu Paris verkauft wurde, und deshalb zuerst den Namen poudre des chartreux, Carthäuserpulver, erhielt; die Bezeichnung Alkermes minerale legte ihr der Bruder Simon bei, welcher ihre Heilkräfte 1719 dem Publikum eifrigst anpries. 1720 erkaufte das französische Gouvernement die Bereitung dieses Mittels von de la Ligerie für eine ansehnliche Summe, und ließ sie durch diesen zum allgemeinen Besten bekannt machen. Das Verfahren des letztern bestand darin, rohen Spießglanz mit kohlensaurem Kali zu kochen und aus der Auflösung den Kermes sich abscheiden zu lassen. — Daß sich nach dem Kochen von rohem Spießglanz mit Aetzkali bei dem Erkalten der Lösung ein rothes Pulver abscheidet, beschrieb G. F. Stabel in seiner Chymia dogmatico-experimentalis 1728. Er nannte das Präparat figirten Spießglasschwefel; E. P. Meuder zeigte 1738 in seiner Analysis antimonii, daß es wahrer Kermes sei. — Die Bereitungsmethode, wonach roher Spießglanz mit kohlensaurem Alkali zusammengeschmolzen und dann ausgekocht wird, gab Cl. J. Geoffroy 1735 an.

Geoffroy glaubte, der Kermes sei aus reguliniſchem Antimon, Schwefel und Alkali zusammengesetzt, und noch Macquer meinte (1778), das Alkali sei ein wesentlicher Bestandtheil desselben, was indessen schon Baumé (1773) leugnete. Diejenigen, welche das Alkali als nicht zur Zusammensetzung des Kermes gehörig ansahen, wollten den Unterschied desselben von dem rohen Spießglanz darin finden, daß in dem ersteren das Antimon verkalkt, in dem letzteren reguliniſch mit Schwefel verbunden sei. So wurde auch in dem ersten Versuche der antiphlogistischen Nomenclatur (1787, der Kermes als oxyde d'antimoine sulfuré rouge bezeichnet. Bergman hatte 1782 bereits geäußert, die Basis des hepatischen Gases (Schwefelwasserstoffs) möge einen Bestandtheil des Kermes ausmachen, aber erst Berthollet stellte 1796 in seiner Abhandlung über dieses Gas bestimmter die Ansicht auf, es bilde mit Antimonoxyd den Kermes, den Goldschwefel und den Spießglanzsafran, die unter sich danach verschieden seien, je nachdem das in ihnen enthaltene Antimon mehr oder weniger oxydirt sei, und Fourcroy behauptete 1797, der Kermes sei hydrothionsaures Antimonoxyd, der Goldschwefel dasselbe mit geschwefeltem Antimonoxyd verbunden. Zwischen diesen Ansichten blieben die Chemiker jetzt längere Zeit getheilt; Berzelius er-

klärte 1821 den Kermes für wasserhaltiges Schwefelantimon, und H. Rose (1825) und Fuchs (1833) bestätigten, daß er von dem rohen Spießglanz nur im Aggregationszustande abweicht.

Goldschwefel u. a. Basilius Valentinus erwähnt, daß aus einer lange mit rohem Spießglanz gekochten scharfen Lauge Essig eine rothe Substanz fälle. Quercetanus nennt in seiner Pharmacopoea (1603) ein aus spießglanzhaltiger Schwefelleberlösung durch Säure niedergeschlagenes Präparat zuerst sulphur auratum (Goldschwefel). Glauber schrieb in seiner Pharmacopoea spagyrica (1654) vor, die bei der Bereitung des Spießglanzkönigs sich bildenden Schlacken aufzulösen und mit Essig zu fällen; den Präcipitat pries er unter der Bezeichnung Panacea antimonialis oder Sulphur purgans universale als Heilmittel an. In dem Gebrauche des Namens Sulphur auratum sowie in der Benennung des jetzt so bezeichneten Präparats herrscht überhaupt bei den älteren Schriftstellern eine Unordnung, welche specieller darzulegen hier zu weit führen würde. Aehnlich ist es, was den Spießglanzsafran, die Spießglanzleber und viele andere Präparate angeht, deren Geschichte über die Erkenntniß der wichtigeren Antimonverbindungen nichts Erhebliches lehrt.

Antimonmetall. Die Gewinnung eines eigenthümlichen Metalls aus dem Spießglanz wird mit Sicherheit erst in dem 15. Jahrhundert beschrieben. Des Dioskorides Vorschrift, daß man das rohe Antimon, um es zu rösten, unter Daraufblasen erhitzen solle, bis es brenne, *ἐὰν γὰρ ἐπιπλέον καῇ, μολυβδοῦται* (denn stärker gebrannt schmilzt es wie Blei) — diese Vorschrift zeigt sicher nur, daß man das rohe Antimon als einen leicht schmelzbaren Körper kannte, nicht aber, daß man aus ihm ein dem Blei zu vergleichendes Metall auszuziehen wußte (mit Unkenntniß der Thatsachen übersetzt Plinius: ante omnia urendi modus necessarius est, ne plumbum fiat). — Basilius Valentinus lehrte im 15. Jahrhundert zuerst bestimmt die Gewinnung des metallischen Antimons. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »der Antimonium ist ein Herre in der Medicin; aus ihm wird mit Weinstein und Saltz ein König gemacht; so man dem Spießglaß im Schmelzen etwas vom Stahl-Eisen zugiebt, giebts durch einen Handgriff einen wunderbarlichen Stern, so die Weisen vor mir den philosophischen Signatstern geheißen haben.« In dem Triumphwagen des Antimonii schreibt er vor: »Man nimmt gut Ungerisch Spieß-

glaß, und auch so viel rohen Weinstein und halb so viel Salpeter; diese Stück zusammen klein gerieben und in einem Windofen wohl fließen lassen, und nach diesem ausgegossen in ein Gießbuckel und erkalten lassen, so findet man einen regulum«; durch Umschmelzen mit denselben Zusätzen soll er gereinigt werden. Stets spricht aber Basilius von diesem Metall als einer schon länger bekannten Sache, und dafür zeugen auch die Anwendungen, die man nach ihm damals bereits davon machte; in der letztgenannten Schrift sagt er, das Spießglanz werde noch zu anderen Sachen gebraucht, als zu den Schriften, die man in den Druckereien gebrauche; unter gewissen Constellationen der Planeten mache man damit Legirungen, aus welchen man Siegel und Charaktere (Amulete) gieße, die besondere Wirkung haben sollen; man gieße auch Spiegel, Schellen und Glocken daraus. Antimonmetall.

Basilius hielt das reguliniſche Antimon für eine Abart des Bleies, wie denn überhaupt früher jedes Halbmetall als eine Abart eines wirklichen Metalls betrachtet wurde (vergl. Theil III, Seite 95); in diesem Sinne nennt er das Spießglanzmetall auch das Blei des Antimonii. Ausdrücklich machte er darauf aufmerksam, der mit einem Stern versehene Regulus sei mit einem, welcher solchen Stern nicht habe, doch vollkommen einerlei. — Seine Methoden, dies Metall darzustellen, wurden von allen folgenden Chemikern angewandt. Die meisten erkannten dasselbe als einen eigenthümlichen Stoff an, nur im 16. Jahrhundert kommen noch manchmal Verwechselungen mit dem Wismuth vor, wie denn Libavius u. a. in seiner Alchymia (1595) davon meint: Stibium adjectis ferri lamellis funditur in regulum plumbeum, quem aliqui vocant marcasitam, et videtur parum differre a plumbo cinereo duro, quod bismuthum nominant.

Bekannt ist, daß man früher das metalliſche Antimon arzneilich anwandte; man machte Becher davon, in welchen man über Nacht Wein stehen ließ, den man dann trank. Der Gebrauch dieser Brechkelche kam jedoch schon zu Boyle's Zeit in Abnahme. Etwas länger erhielten sich die metalliſchen Antimonpillen, die man »ewige« nannte, und über deren unsauberen Gebrauch noch N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) sagt: Lorsqu'on avale la pilule perpetuelle, elle est entraisnée par sa pesanteur, et elle purge par bas; on la lave, et on la redonne comme devant, et ainsi perpetuellement. Die gebrauchte Bezeichnung gründete sich hauptsächlich auf den Glauben, solche Pillen wirkten nur durch den Contact, und verlören nichts an Gewicht; dasselbe glaubte man von dem metalliſchen

Antimonmetall. Antimon oder dem Antimonglas, mit welchem man Wein in Berührung ließ und zur Arznei machte. Johann Franz Vigani, ein Arzt aus Verona, der aber hauptſächlich in England lebte, in ſeiner Medulla Chemiae (1658) und N. Lemery a. a. O. beſtritten zuerſt dieſen Irrthum.

Baſilius Valentinus hätte bereits, wie aus der oben mitgetheilten Stelle erſichtlich, darauf hingewieſen, das ſternförmige Gefüge auf der Oberfläche des reguliniſchen Antimons zeige ſich vorzüglich an dem mit Zuſatz von Eiſen bereiteten, und viele Chemiker wiederholten dies auch, wie denn namentlich Becher in dem II. Supplement (1675) zu ſeiner Physica subterranea ſagt: Sciendum est, tres regulos (antimonii) dari; quorum unus per carbones, alter per salia, tertius cum Marte (Eiſen) fit. Qui ultimus solus est stellatus, nam utcunque antimonium tractetur, nunquam ejus regulus vera stella signabitur, nisi Mars accedat. Viele andere Alchemiſten glaubten, die glückliche Bereitung des reguli antimonii stellati hänge nicht allein von einem Eiſengehalt, ſondern auch von der günſtigen Conſtellation der Geſtirne ab. Dieſe Anſicht herrſchte noch zu Boyle's Zeit, wie deſſen tentamina quaedam de infido experimentorum successu (1661) erſehen laſſen, in welchen übrigens bereits angegeben iſt, auch ohne Zuſatz von Eiſen laſſe ſich ein Spießglanzkönig mit einem Stern darſtellen. Noch N. Lemery eifert in ſeinem Cours de chymie (1675) gegen jenen Aberglauben: L'étoile qui paroist sur le regule d'antimoine martial, a donné matière de raisonner à beaucoup de chymistes; et comme la pluspart de ces Messieurs sont fort entestez des influences planetaires et d'une prétendue correspondance entre chacune de ces planettes et le métal qui porte son nom, ils n'ont pas manqué de dire que cette étoile procedait de l'impression que les petits corps qui sortaient de la planette de Mars, avoient fait sur l'antimoine à cause d'un reste de fer qui y estoit mélé; et pour cette raison, ils ont recommandé de faire ce regule le mardy entre sept et huit heures du matin, ou entre deux et trois heures aprés midi, pourveu que le temps soit clair et serein; croyant que ce jour qui tient son nom de la planette, soit celuy auquel elle verse le plus d'influences.

Antimonoxyd. Es iſt möglich, aber wenig wahrſcheinlich, daß ſchon die Alten den Unterſchied zwiſchen dem Grauſpießglanzerz (ſpec. Gew. 4,6) und dem Weißſpießglanzerz (ſpec. Gew. 5,6) beachtet haben. Das erſtere könnte das männliche,

das zweite das weibliche Spießglanz des Plinius sein; dieser sagt: Duo ejus (des Antimons) genera, mas et femina. Horridior est mas, scabriorque et minus ponderosus, minusque radians et arenosior; femina contra nitet, friabilis, fissurisque, non globis, dehiscens. — Im 15. Jahrhundert unterscheidet Basilius Valentinus in dem Triumphwagen des Antimonii: „Es soll der gutherzige, wohlmeinende Kunstsuchende weiter berichtet sein von dem antimonio, daß ein großer Unterschied ist zwischen dem Spießglas; einer ist schön rein und einer güldischen proprietät und Eigenschafft, derselbe, welcher einer güldischen Art ist, hat viel mercurium (Princip der Metallicität), ein anderer hat viel Schwefel, derselbige ist der güldischen complexion nicht so nahe verwandt, als der vorige, mit schönen langweißglänzenden Spitzen erzeigend und durchzogen“. Antimonoxyd.

Derselbe sagt in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen«: »Man kann aus dem gemeinen regulo des Spießglases gar schöne herrliche Blumen oder flores bereiten, roth, gelb und weiß, danach das Feuer in seinem Regiment gehalten wird«. Die Schriftsteller des 16. bis 18. Jahrhunderts nehmen übrigens die Bezeichnung flores antimonii sehr unbestimmt; namentlich legte man sie noch der unreinen antimonigen Säure bei, welche bei der Verbrennung des verdampfenden Schwefelantimons sich absetzt. Die bei der Verbrennung von reguliniſchem (mit Eisen bereitetem) Antimon entstehenden Blumen nannte man, bis in den Anfang des 18. Jahrhunderts, auch nix ferri (Eisenschnee), weil man glaubte, der Gehalt an Eisen bedinge die Bildung derselben wesentlich.

Das vitrum antimonii oder Spießglanzglas (Antimonoxyd mit wenig Schwefelantimon) lehrte bereits Basilius Valentinus darstellen. Seine Methode war die, (nicht vollständig) geröstetes Schwefelantimon stark zu erhitzen. Libavius, N. Lemery u. A. machten bereits darauf aufmerksam, wie viel bei dieser Bereitung auf richtiges Rösten ankommt; bei letzterem findet man bereits angegeben, daß zu stark geröstetes Schwefelantimon durch Zusatz von Schwefel oder rohem Spießglanz zu Glas geschmolzen werden könne.

Unreine (Schwefelantimon enthaltende) antimonige Säure scheint schon zu Dioskorides' und Plinius' Zeit dargestellt worden zu sein, welche beide von dem Rösten des Spießglanzes sprechen. Geber schreibt in seiner Abhandlung de investigatione magisterii gleichfalls vor, den Spießglanz zu rösten, aber ausführlicher lehrte erst Basilius Valentinus in seinem Antimonige Säure.

Hauptwerk über das Antimon diese Operation, mit speciellen Angaben, wie man anfangs sehr mäßiges Feuer geben und fleißig umrühren müsse.

Antimonsäure. Das zweifach antimonsaure Kali bereitete zuerst Basilius Valentinus; er schreibt vor, rohes Antimon mehrmals mit Salpeter verpuffen zu lassen und mit Wasser und Weingeist auszuwaschen. Das Präparat wurde als antimonium diaphoreticum ablutum oder calx antimonii elota schon von allen Anhängern des iatrochemischen Systems häufig angewandt. (Das nicht ausgewaschene Präparat, antimonium diaphoreticum non ablutum, wurde gegen das Ende des 17. Jahrhunderts besonders berühmt, wo es ein Arzt zu Saint-Cyr, Rotrou, als auflösendes Mittel empfahl, nach welchem es auch fondant de Rotrou hieß.) Die ursprüngliche Darstellungsmethode wurde schon früh abgeändert; so ist, was in Libavius' Alchymia (1595) antimonium diaphoreticum heißt, Antimonsäurehydrat, da nach der hier gegebenen Vorschrift der Rückstand von der Verpuffung des Spießglanzes mit Salpeter durch Vitriolgeist und Essigsäure behandelt werden soll. Das Antimonsäurehydrat auf diese Art aus antimonsaurem Kali durch Säuren darzustellen, lehrte auch der Amsterdamer Arzt Theodor Kerkring, welcher 1665 einen Commentar zu des Basilius Triumphwagen des Antimonii publicirte, und nach welchem jenes Heilmittel auch materia perlata Kerkringii hieß. Antimonium diaphoreticum nannte Croll in seiner Basilica chymica (1608) auch das Präparat, welches sonst als mineralischer Bezoar bezeichnet und durch wiederholtes Abdampfen von Salpetersäure über Antimonbutter erhalten wurde; Glauber zog in seiner Pharmacopoea spagyrica (1656) vor, die letztere Benennung (bezoardicum minerale) dem Heilmittel zu geben, welches er durch Kali aus einer Mischung der Antimonbutter mit Salpetersäure niederschlug.

Ueber die Anzahl der Oxydationsstufen des Antimons herrschte lange große Unsicherheit. Thénard unterschied 1800 sechs verschiedene Oxyde desselben, Proust 1804 nur zwei (das Antimonoxyd und eine sauerstoffreichere Verbindung). Berzelius bestimmte 1812 die Antimonoxyde, wie sie noch jetzt angenommen sind, und gab den höheren Oxydationsstufen die Namen antimonige und Antimonsäure.

Chlorantimon. Das Dreifach-Chlorantimon lehrte Basilius Valentinus auf verschiedene Art bereiten; in dem Triumphwagen des Antimonii giebt er die Vorschrift: »Nimm getödetes Queckſilber, so schön glänzend und rein

sublimirt worden, und gutes Spießglas auch so viel; die reib unter einander und distillire sie; — solch Oehl ist erstlich weiß, und gesteht wie Eis oder geronnene Butter«; er erwähnt auch der Destillation des Spießglanzes mit Salz und Töpferthon, oder mit Salzsäure. — Diesem Präparat blieb die Benennung butyrum antimonii; die Theorie bei seiner Bereitung mittelst Sublimat gab Glauber 1648 in seinen novis furnis philosophicis (vergl. Theil II, Seite 302), welcher auch zuerst die bis dahin gehegte Ansicht widerlegte, das so dargestellte Chlorantimon sei queckſilberhaltig; er brachte auch die anderen schon von Basilius angedeuteten Methoden in Anwendung, die Antimonbutter darzustellen mittelst Spießglanz, Kochsalz und Vitriol, oder aus Spießglanzblumen und Salzsäure. Chlorantimon.

Nach der eben erwähnten irrigen Ansicht war namentlich die Substanz benannt worden, welche Wasser aus Antimonbutter niederschlägt. — Schon Basilius Valentinus sagt in dem Triumphwagen des Antimonii, aus dem Destillat von Spießglanz mit starker Salzsäure präcipitire gemeines Wasser ein weißes Pulver. Paracelsus bezeichnete dieses als ein Queckſilberpräparat; seine Archidoxa enthalten die Vorschrift, Sublimat mit Antimon zu destilliren und das Product mit Wasser zu coaguliren, so habe man den mercurium vitae. Gegen das Ende des 16. Jahrhunderts wurde diese Arznei hauptsächlich durch Victor Algarotus, einen Arzt zu Verona, in Gebrauch gebracht, nach welchem es auch später als Pulvis Algaroti gewöhnlich bezeichnet wurde, obgleich es von ihm selbst pulvis angelicus genannt worden war. Uebrigens hatte, namentlich im 17. Jahrhundert, fast jeder bedeutendere Jatrochemiker einen eigenen Namen für dieses Präparat.

Das Fünffach-Chlorantimon entdeckte H. Rose 1835.

Das Gediegentellur aus Siebenbürgen war von den früheren Mineralogen als aurum paradoxum oder metallum problematicum bezeichnet worden, ohne daß man über seine chemische Natur genauere Untersuchungen angestellt hätte. Dies versuchte zuerst 1782 der österreichische Bergbeamte Müller von Reichenstein; er fand darin ein Metall, welches von Wismuth und Antimon, denen es allein verglichen werden konnte, doch verschieden war, und welches er für ein eigenthümliches hielt. Zur Entscheidung Tellur.

Tellur. dieser Frage schickte er von dem neuen Metall an Bergman, der aber nur feststellte, daß es bestimmt kein Antimon sei. Später trug Müller selbst dazu bei, daß Klaproth die Untersuchung der Tellurerze vornehmen konnte; dieser bestätigte 1798, daß in ihnen ein neues Metall enthalten sei, und gab ihm den Namen Tellur (tellus, Erde); und als 1802 ein Ungenannter vermuthete, das Tellur möge doch mit Antimon identisch sein, zeigte Klaproth nochmals ihre Verschiedenheit. Er studirte nur das eine Oxyd des Tellurs, welches jetzt als tellurige Säure bezeichnet wird; die Tellursäure entdeckte 1832 Berzelius, der überhaupt das Tellur am vollständigsten untersucht hat. — Den Tellurwasserstoff entdeckte H. Davy 1810.

Wismuth. Erkenntniß desselben als eines besondern Metalls.

Es ist behauptet worden, daß das Wismuth bereits im 13. Jahrhundert bekannt gewesen sei; man scheint hierzu dadurch geführt worden zu sein, daß das Wismuth, wo seiner Erwähnung geschieht (wie noch bis auf die neuere Zeit), als Marcasit bezeichnet wird, und daß dieses Wort sich bei Arnold von Villanova, Roger Baco und anderen gleichzeitigen Schriftstellern findet. Es ist jedoch zu bemerken, daß das Wort Marcasita zu jener Zeit und noch viel später *) eine äußerst unbestimmte Bedeutung hatte, daß es schon bei Albertus Magnus im 13. Jahrhundert für jedes erzführende glänzende Mineral (Kiese, Glanze und Blenden) überhaupt, namentlich den Eisenkies und diesem ähnliche Fossilien gebraucht wurde (noch zu Wallerius' Zeit herrschte eine solche Confusion in der Anwendung dieses Wortes, daß er vorschlug, wenigstens nur die regelmäßig krystallisirten Kiese so zu benennen). Des Wismuths als eines metallischen Körpers gedenkt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er sagt in seinem letzten Testament: »Das antimonium gehöret zwischen Zinn und Blei, wie das Wismuth oder magnesia unter und zwischen das Zinn und Eisen«; an einer andern Stelle derselben Schrift meint er: »es giebt einen reinen Wismuth, der ist grob und hat ein coagulirt Wasser plumbi

*) Auf die Unbestimmtheit der Bedeutung dieses Wortes machte schon Libavius in seiner Alchymia 1595 aufmerksam: Vocabulo marcasitarum varii lapides minerales designantur, et nonnunquam etiam venae metalli feraces, ut cadmia, cobaltum, bismuthum crudum, talcum, galena, pyrites, magnetis, magnes, zinckum album et rubeum de natura cupri, item gelfum etc.

bei sich«; er sagt weiter, das Wismuth wirke auf die Wünschelruthe wie das Zinn, und in seinen Schlußreden erklärt er: »Wismuth oder Marcasit ist des Jovis Bastard« (das dem Zinn entsprechende Halbmetall). In dem folgenden Jahrhundert nennt Paracelsus den »Wißmat« unter den Halbmetallen. Agricola bezeichnet das Wismuth als bisemutum oder auch als plumbum cinereum; er erklärt es bereits für ein wahres Metall, und berichtet, daß man es dem zu verarbeitenden Zinn zusetze. Libavius um 1600 verwechselt es mit dem Spießglanzmetall, wie wir schon oben Seite 105 sahen; in der Abhandlung de natura metallorum sagt er: Bismuthum est corpus minerale, livedinis albicantis, durum, fragile, constans mercurio albo, terreo, suphureque tali et arsenico, omnibus volaticis et impuris, medium inter plumbi genera et antimonium. — — Nihil differt bismuthi regulus a regulo stibii. N. Lemery dagegen verwechselt es 1675 in seinem Cours de chymie mit dem Zink: Le bismuth est une marcassite sulphureuse, qu'on trouve dans les mines d'estain; plusieurs croyent que c'est un estain imparfait qui participe beaucoup de l'arsenic; ses pores sont disposez autrement que ceux de l'estain, et on le reconnaist parceque le menstrue qui dissout le bismuth ne peut pas dissoudre entierement l'estain. Il y a une autre espèce de marcassite, appellée Zinch, qui ressemble fort au bismuth, sur laquelle on peut faire les mêmes préparations, que nous allons décrire (er beschreibt aber auch die Darstellung des Schminkweißes). La marcassite n'est autre chose que l'excrement d'un metal ou une terre remplie de parties metalliques. In seinem Dictionnaire universel des drogues simples (1698) meinte Lemery, das Wismuth werde in England aus unreinem (arsenhaltigem) Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter künstlich bereitet, und diese irrige Ansicht erhielt sich bei Einigen so lange, daß noch 1754 J. H. G. v. Justi behauptete, aus Arsenik, Zinn, Weinstein und Salpeter könne man überall Wismuth machen. Die Eigenthümlichkeiten des Wismuths lehrte Pott 1739 genauer kennen. Zunächst nach diesem untersuchte es 1753 der Sohn Cl. J. Geoffroy's, und wollte beweisen, daß das Blei und das Wismuth ganz ähnliche Körper seien; er stützte sich darauf, daß beide Metalle bei der Verkalkung an Gewicht zunehmen, daß man aus beiden Mennige brennen, mit beiden Silber cupelliren könne u. s. w. Bergman hauptsächlich lehrte die Reactionen des Wismuths als die eines eigenthümlichen Metalls kennen.

Wismuth. Erkenntniß desselben als eines besondern Metalls.

Wismuthoxyd. Das gelbe Wismuthoxyd, welches sich bei dem Erhitzen des Wismuths bildet, scheint schon zu Agricola's Zeit als Farbe benutzt worden zu sein; torrere idem (das gediegene Wismuth) solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliore pigmenti quoddam genus non contemnendum con-

Wismuthsäure. ficiunt, sagt dieser im Bermannus. — Die Bildung der Wismuthsäure durch Glühen von Wismuthoxyd mit Kali beobachteten zuerst Bucholz und Brandes 1818; sie fanden, daß hier eine höhere Oxydationsstufe des Wismuths entsteht, welche später durch Stromeyer (1832) u. A. genauer untersucht wurde.

Chlorwismuth. Das Chlorwismuth bereitete Boyle (Experiments and considerations touching colours, 1663) durch Erhitzen von Queckſilbersublimat mit Wis-

Salpeters. Wismuthoxyd. muth. — Daß die Lösung des Wismuths in Salpetersäure durch Wasser präcipitirt wird, kannte bereits Libavius um 1600, und unterschied richtig nach diesem Verhalten das Zink von dem Wismuth. In seiner Abhandlung de natura metallorum sagt er: Affusa aqua dulci cum vel sine sale non coagulat (die Lösung des Zinks in Scheidewasser), cum tamen solutio bismuthi statim in lac crassum abeat. Man hat behauptet, die Zubereitung des Schminkweißes sei noch im Anfang des 18. Jahrhunderts ein Geheimniß gewesen, dessen Besitz N. Lemery viel Geld eingetragen habe. Das erstere ist bestimmt unrichtig; wenigstens beschreibt N. Lemery schon in den ersten Auflagen seines Cours de chymie (namentlich in der von 1681) die Zubereitung dieses Präparates ganz offen; er lehrt das magistere de bismuth durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure und durch Fällen mit kochsalzhaltigem Wasser bereiten; reines Wasser präcipitire es auch, aber langsamer; man erhalte mehr Niederschlag, als das angewandte Metall gewogen habe, und er setzt hinzu: que cela vient de quelque partie de l'esprit de nitre qui y est restée nonobstant la précipitation et la lotion. Er empfiehlt das Präparat als Schminke, weil es die Haut zart mache, und sagt, man nenne es auch blanc d'Espagne. (Spanisches Weiß hießen im Laufe der Zeit die verschiedensten weißen Farben; Agricola sagt, cerussa ex plumbo candido [Zinn] facta sei »Spanisch Weiß oder Zinnäsch«; gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts fing man in Frankreich an, die geschlämmte Kreide spanisch Weiß zu nennen.) Auch Boyle giebt in seinen Reflections upon the hypothesis of alkali and acidum (1675) an, die Auflösung des Wismuths in Scheidewasser werde durch gemeines Wasser fast gänzlich gefällt. Deßungeachtet glaubten noch viele Chemiker, durch die Annahme einer Aehnlichkeit

zwischen Blei und Wismuth verleitet, man müsse Salzwasser zur Darstellung des Schminkweißes nehmen, und dieser Körper sei dem aus salpetersaurem Blei mit Salzwasser entstehenden Niederschlag analog, er sei ein »Hornwismuth«. Pott widerlegte dies nochmals 1739.

Zink.

Die Alten bereits kannten die Legirung des Zinks mit Kupfer, das Messing, ohne jedoch zu vermuthen, daß darin außer dem Kupfer noch ein besonderes Metall enthalten sei. Auch später geht die Erkenntniß des Zinks hauptsächlich aus der genaueren Untersuchung des Messings und der Erze, welche zu der Bereitung des letzteren dienen können, hervor; aber mit vielen Schwankungen und Rückschritten, so daß lange Zeit das Zink weit weniger genau untersucht ist, als andere ihm ähnliche Metalle, das Wismuth, Antimon u. a.

Frühere Kenntnisse und Ansichten über Galmei u. Messing.

Aristoteles bereits in dem 4. Jahrhundert vor Chr. deutet auf die Darstellung des Messings hin, indem er in seiner Schrift *περὶ θαυμασίων ἀκουσμάτων* (de mirabilibus auscultationibus) sagt: *φασὶ τὸν Μοσσύνοικον χαλκὸν λαμπρότατον καὶ λευκότατον εἶναι, οὐ παραμιγνυμένου αὐτῷ κασσιτέρου, ἀλλὰ γῆς τινος αὐτοῦ γινομένης καὶ συνεψομένης αὐτῷ* (man sagt, das Mossinöcische Erz sei sehr glänzend und hell, nicht weil ihm Zinn zugesetzt, sondern weil eine dort vorkommende Erde damit zusammengeschmolzen werde). (Die Mossinöcier wohnten am schwarzen Meere.) Einige glauben, das Wort Messing (Mössing) selbst sei aus »Mossinöcisches Metall« entstanden; Andere leiten es von Mischen ab, aber sicher mit Unrecht, denn die Bezeichnung Messing kommt in einer Zeit vor (wenigstens schon im 15. Jahrhundert), wo man sich darunter ebensowenig eine Mischung dachte, wie wir jetzt gefärbte Leinwand als eine Mischung von weißer Leinwand und Farbe betrachten. Lange Zeit hielt man das Messing für Kupfer, welches von dem rothen Kupfer nur in der Farbe verschieden sei. *Χαλκός* bei den Griechen, aes bei den Römern bedeutet deshalb sowohl Kupfer wie Messing, ähnlich wie noch jetzt cuivre beide Bedeutungen haben kann, je nach der beigefügten Bezeichnung der Farbe. (Hieran erinnernd ist der Ausdruck Theophrast's, um 300 vor Chr., zur Darstellung des Grünspans werde *χαλκὸς ἐρυθρός*, aes rubrum, genommen.) — Die erdige Substanz, durch welche man das

Frühere Kenntniſſe und Anſichten über Galmei u. Meſſing.

Kupfer gelb färbte, wird von Dioskorides und Plinius als καδμεία oder Cadmia (dies Wort leiten Einige von Cadmus ab, der die Griechen zuerſt mit der Gewinnung und Bearbeitung der Erze bekannt gemacht haben ſoll) bezeichnet; bei beiden wird derſelbe Name auch für künſtlich dargeſtelltes Zinkoxyd (vergl. unten) gebraucht. Dioskorides ſpricht nur von der mediciniſchen Anwendung der Cadmia, Plinius auch von ihrer Benutzung zur Bereitung des Meſſings, welches bei ihm nicht nur aes, ſondern auch aurichalcum heißt (die letztere Bezeichnung ging vermuthlich auf eine beſondere Gattung von Meſſing, ähnlich wie das neuere Similor; es wird dies beſonders wahrſcheinlich, wenn die unten angeführte Worterklärung des Iſidorus die richtige, die von Feſtus mitgetheilte, daß es eigentlich orichalcum heiße, aber die unrichtige iſt). Bei Plinius bedeutet cadmia die Subſtanz, die zur Meſſingbereitung dienen kann; er ſagt: Aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, und: Ut ipse lapis, ex quo fit aes, cadmia vocatur, sic rursus in fornacibus existit (als Beſchlag der Oefen, in welchen Erze verarbeitet wurden). Dieſe Benennung der natürlichen Zinkerze und des Ofenbruchs mit demſelben Namen deutet darauf hin, daß man eine Gleichartigkeit in ihren Wirkungen, vielleicht die Anwendbarkeit der letzteren Subſtanz zur Meſſingbereitung, damals ſchon erkannt habe, aber keiner der Alten erwähnt dieſer Anwendbarkeit ausdrücklich. Auch die zunächſt folgenden lateiniſchen Schriftſteller nennen nie, wo ſie Zuſätze zur Meſſingbereitung anführen, die künſtliche Cadmia ausdrücklich. Feſtus (um 400 etwa) hat in ſeiner Schrift de verborum significatione folgende Erklärungen: Cadmea terra, quae in aes conjicitur, ut fiat aurichalcum, und: aurichalcum vel orichalcum quidam putant compositum ex aere et auro, sive quod colorem habeat aureum. Orichalcum sane dicitur, quia in montuosis locis invenitur. Mons etenim Graece ὄρος appellatur. Iſidorus im 7. Jahrhundert erklärt in ſeinem Werke über die Abſtammung der Wörter: aurichalcum dictum, quod et splendorem auri et duritiem aeris possideat; fit autem ex aere et igne multo, ac medicaminibus (Zuſätze) perducitur ad aureum colorem.

Den Alchemiſten war die Färbung des Kupfers durch zinkhaltige Subſtanzen ſo früh bekannt, als man die Exiſtenz der Alchemie ſicher zurückverfolgen kann. Der Alexandriner Zoſimus giebt im Anfang des 5. Jahrhunderts die Vorſchrift, Cypriſches Kupfer zu ſchmelzen und fein zerriebene Tutia darauf zu ſtreuen. Wenn dieſer Zuſatz wirklich ſchon bei Zoſimus

als Tutia bezeichnet ist (von den Schriften desselben sind nur wenige Bruchstücke edirt, und der Inhalt der obigen Vorschrift nur durch die Relation eines Späteren bekannt), so haben diejenigen Unrecht, welche behaupten, die Bezeichnung Tutia finde sich zuerst bei Avicenna im 11. Jahrhundert. Auch Geber im 8. Jahrhundert kannte die Verwandlung des Kupfers in Messing, und in den Uebersetzungen seiner Schriften wird der nöthige Zusatz gleichfalls als Tutia bezeichnet; tutia Venerem citrinat citrinitate bona, heißt es in der Summa perfectionis magisterii. Gleichbedeutend mit Tutia soll sich auch bei den arabischen Schriftstellern climia finden, woraus calimia, lapis caliminaris oder calaminaris und im Deutschen Galmei geworden sein soll; diese Bezeichnungen gehen, so weit sich das aus den arabischen Schriften Mitgetheilte beurtheilen läßt, sowohl auf den natürlichen Galmei, wie auf zinkhaltigen Ofenbruch.

Frühere Kenntniß und Ansichten über Galmei u. Messing.

Bei den Abendländern äußert sich im 13. Jahrhundert Albertus Magnus (in seinem Werke de rebus metallicis et mineralibus) über den in Rede stehenden Gegenstand; er wußte, daß der natürliche Galmei wie auch die bei dem Rösten von (zinkhaltigen) Erzen sich sublimirende Substanz zur Bereitung des Messings anwendbar ist. Der erstere heißt bei ihm calaminaris (vergl. Theil III, Seite 104 f.), die letztere Tutia; tuthia, sagt er, cujus usus frequens est in transmutationibus metallorum, est artificialis et non naturalis commistio; fit autem tuthia ex fumo qui elevatur superius, et adhaerendo corporibus duris coagulatur, ubi purificatur aes a lapidibus et stanno, quae sunt in ipso. Aus dem 15. Jahrhundert spricht Basilius Valentinus in seinem letzten Testament: »Man bringt ganz abendtheuerlicher Weise ins Kupfer die Röthe, und machet Messing daraus«, geht aber nicht darauf ein, wie das letztere geschehe; in derselben Schrift, da wo er vom Bleierz handelt, nennt er auch den Galmei, aber ohne ihn näher zu beschreiben.

Agricola spricht die Ansicht aus, das Messing sei eine Mischung, aber er meint, seine Bestandtheile seien Kupfer und eine Erde (Galmei). In seinem Werke de ortu et causis subterraneorum sagt er: Mista fieri ex terra et metallo, comprobat orichalcum, quod ex aere et cadmia fossili fit. In der Abhandlung de natura fossilium erwähnt er, daß man statt des gewöhnlichen Galmei's auch Ofenbruch zur Darstellung des Messings nehme: Sunt qui in cadmiae fossilis locum cadmiam fornacum substituunt. Diese Nutzung des bisher für unbrauchbar angesehenen Ofen-

bruchs führte im Großen um die Mitte des 16. Jahrhunderts zuerst Erasmus Ebner aus Nürnberg am Harze aus.

So wurde in dem 16. Jahrhundert die Ansicht allgemein, Messing bestehe aus Kupfer und einer Erde; die einsichtsvollsten Metallurgen gelangten nicht zu der Einsicht, ein eigenthümliches Metall legire sich bei der Messingbereitung mit dem Kupfer. Doch war dieses eigenthümliche Metall schon lange einzelnen bekannt und auch von diesen benannt worden. Es fehlte nur die Anerkennung, daß es in dem Galmei und in dem Ofenbruch von dem Ausschmelzen zinkischer Erze enthalten sei.

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Dioskorides spricht bereits davon, man solle die Cadmia mit Kohle erhitzen, bis sie glänzend werde, allein seine Ausdrücke sind nicht bestimmt genug, um entscheiden zu lassen, ob man hierbei metallisches Zink wahrgenommen habe oder nicht. — Einige wollen die erste Kenntniß dieses Metalls dem Albertus Magnus zuweisen, aber auch hierfür sind keine genügenden Gründe vorhanden. In seiner Schrift de rebus metallicis et mineralibus spricht er von einem Fossil, dessen Metall im Feuer nicht schmelze, sondern verfliege; dieses Mineral deutete man als Galmei, aber es wird bei Albertus marcasita (vergl. über dieses Wort Seite 110) genannt, während der Galmei sonst bei ihm lapis calaminaris heißt. — Das Wort Zink kommt zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert vor; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Es wird auch wohl ohne die« (d. h. außer den) »gewissen Metalle ein Mineral geboren aus den tribus principiis« (Salz, Schwefel, Queckſilber) »als Vitriol oder anders mehr, als Cobolt, Zincken, Marchasit oder Wismuth«, und in dem dritten Buch seines letzten Testaments: »Die Mineralia aber begreifen und haben in sich, oder unter sich, alle Ertz, Metallen, Mineralien, Marcasiten, Kalk, Zincken, allerlei Kieß, Wißmuth und Stein, sie seyen edel oder unedel«. Basilius zählte nach der ersteren Stelle das, was er Zink nannte, nicht zu den eigentlichen Metallen. Bestimmt aber war das ein metallischer Körper, was bei Paracelsus Zink heißt; in seinem Tractat von Mineralien sagt dieser: »Also ist noch ein Metall, als der Zincken; derselbig ist unbekandt in der Gemeine und ist dermaßen ein Metall einer sonderlichen Art; — — keine Malleabilität hat er, — und seine Farben ist unterschiedlich von anderen Farben, also daß er den anderen Metallen, wie sie wachsen, gar nicht gleich ist«. An einem andern Orte zählt er den Zink aus-

drücklich zu den Baſtarden der Metalle (Halbmetallen; vergl. Theil III, Seite 95).

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Paracelſus giebt ebenſo wenig wie Baſilius an, aus was die Subſtanz, die ſie Zink nennen, dargeſtellt wird. — Bei Agricola und anderen gegen das Ende des 16. Jahrhunderts lebenden Schriftſtellern kommt das Wort Zink vor, aber meiſtens bedeutet es bei ihnen nicht das Metall, ſondern nur Zinkerz. Bei Agricola habe ich das Wort nur zweimal gefunden. Einmal in der Schrift de natura fossilium, wo er nach der Beſprechung des Galmei's (cadmia) fortfährt: Cum hac cadmia et pyrite cognationem habet mistum, quod Norici et Rheti Zuicum (ſicher ſoll dies Zincum heißen) vocant; id aurum et argentum in se continet, atque vel rubet vel albicat; reperitur etiam in Suditis montibus; sed horum metallorum expers, ex quo tormentorum, quae bombardas appellamus, globi et vasa ad coquendum apta conflantur. Dieſes mistum wird dann von ihm nochmals als cadmia naturalis bezeichnet. Es ſcheint hier von dem Zinkerz aus Kärnthen, Graubündten und Schleſien die Rede zu ſein. Sodann im Bermannus, wo von dem pyrites die Rede iſt, und den verſchiedenen Mineralien, welchen dieſer Name beigelegt wurde. Da heißt es es von einer Art: ejus magna copia Reichesteini, quod est in Silesia, unde mihi nuper allatum est, effoditur, multo etiam major Raurisi misti, quod zincum nominant, quodque specie differt a pyrite. Uebrigens ſcheint Agricola das metalliſche Zink, aber unter anderen Namen, gekannt zu haben; in den Regiſtern zum Werke de re metallica, in welchen er die gebrauchten lateiniſchen Ausdrücke durch die gangbaren deutſchen erklärt, wird cadmia metallica durch »Kobelt« gegeben, und außerdem auch noch bemerkt: »liquor candidus primo e fornace defluens, cum Goslariae excoquitur pyrites, kobelt, quem parietes fornacis exsudant, conterfe«. (Die Namen Conterfey oder Contrafait mögen davon abgeleitet ſein, weil das ſo bezeichnete Metall zur Nachbildung des Goldes dienen kann; ſie finden ſich noch in dem 18. Jahrhundert manchmal gebraucht.) Daß aus dem Galmei etwas ausgeſchmolzen werden kann, ſagt Agricola auch in ſeiner Schrift de ortu et caussis subterraneorum: Calor aliquando tam vehementer coquit quaedam (mista), ut ex fornacibus ardentibus fluxisse videantur, id quod in cadmia et pyrite conspicere licet.

Aehnlich faßte auch Johann Matheſius, ein Joachimsthaler Geiſtlicher und großer Bergwerkskundiger, den Begriff Zink auf, indem er

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

in seinen Predigten 1562 sagt: »Zu Freiberg hat man rothen und weißen Zink« (d. i. Zinkerz). Andere verstanden unter Zink ein Metall, verwechselten es aber mit anderen Halbmetallen; so meinte der sächsische Gelehrte Georg Fabricius in seiner Abhandlung de metallicis rebus (welche in Conrad Geßner's Sammlung mineralogischer Schriften: de omni rerum fossilium genere libri aliquot, 1565 herauskam), stibium möge wohl das sein, was die Bergleute cincum nennen, welches sich zwar gießen, aber nicht hämmern lasse. Löhneiß verwechselte dagegen in seinem »Bericht vom Bergwerk« 1617 den Zink mit dem Wismuth.

Libavius war in Bezug auf die Kenntniß des Zinks in einer sonderbaren Lage. Er nennt in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) das Zink in der Bedeutung, wie Agricola und Matthesius: Est in mineris flavus color — — cadmiae glebosae, quam galmiam nominant, aeri cuidam, venae ferrugineae et quod dicitur zincum. Dieses Zink scheint er aber nie gesehen zu haben (in dem zweiten Theile seiner Commentariorum Alchemiae [1606] spricht er gar von dem Zink als einer salzartigen, dem Vitriol ähnlichen Substanz: Chalcanthum cognatum est cum alumine; — — cognata est ei aerugo, chrysocolla, quae est quasi putrefacta aerugo, item Zinckum dictum); auch ist ein Brief von ihm uns aufbewahrt worden, worin er sich beklagt, daß er es nicht erhalten könne. Die Ursache hiervon war vielleicht, daß, wie Pott in seiner Dissertatio de zinco versichert, der Verkauf des Zinks vom Harz gegen das Ende des 16. Jahrhunderts durch den Herzog Julius von Braunschweig-Lüneburg verboten war, wahrscheinlich weil dieser mit Alchemisten viel verhandelnde Fürst glaubte, es sei besonders anwendbar zur Metallveredlung. Und doch hatte Libavius, ohne es zu wissen, Zink, und er kannte es genauer, als irgend einer seiner Zeitgenossen oder nächsten Nachfolger. In seiner Abhandlung de natura metallorum, welche zuerst 1597 erschien, erzählt er, in Ostindien gebe es eine besondere Art Zinn, welche Calaëm genannt werde. Davon sei im vorigen Jahre nach Holland gekommen, und Freunde haben ihm Einiges davon mitgetheilt. Er beschreibt nun seine äußeren Eigenschaften sehr genau, und vergleicht es mit den anderen Metallen. Er versichert, es sei kein Zink (Conterfey), wie Einige behauptet haben (quidam arbitrati sunt, esse aes album, quod contrafinum vocant, sed non est); es sei anders auf der Schnittfläche und im Bruch. Von dem Wismuth unterschied er es, wie schon oben, Seite 112, angegeben wurde.

Es sei klingend, weshalb es die Spanier Tintinazo nennen sollen (tintinare, klingen; ist die Benennung nicht eher verderbt aus Tuttanego, wie früher auch das ostindische Zink bezeichnet wurde?). Er beschreibt nun noch genau die Oxydation des Zinks durch Verbrennung (vergl. unten Zinkoxyd); es bilde sich dabei eine pompholyx, quae non differt a pompholyge illa, quam reddit cadmia argentaria aut cypria, qualisque in orichalco faciendo consistit. Er kommt zu dem Schlusse, nicht daß das neue Metall auch in dem gewöhnlichen Galmei enthalten sei, sondern ut calaëm conflatum sit ex argento et cadmia, quae arsenico et argento vivo constat; das Silber sei es, welches ihm die metallischen Eigenschaften gebe, aber wegen der arsenikalischen und mercurialischen Beimischungen sei das Silber nicht leicht zu trennen.

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Die Unsicherheit über das Verhältniß des Galmei's zum Zink, über die chemische Eigenthümlichkeit des letzteren Metalls, dauerte während des 17. Jahrhunderts noch fort. Glauber gab zwar in seiner Schrift »Teutschlands Wohlfarth« (1657) an, der Galmei sei eine Zinkminer, und Homberg, welcher 1695 über die Verwandlung des Kupfers in Messing durch Zink oder Galmei Untersuchungen anstellte, sagte bestimmt, der Galmei sei das Erz des Zinks, aber noch Lemery hielt 1675 das Zink für identisch mit Wismuth (vergl. Seite 111). Boyle nennt das Zink unter diesem Namen und als Spelter; letzteres Wort heißt eigentlich Spiauter, und scheint indischen Ursprungs zu sein, da das indische Zink vorzugsweise so bezeichnet wurde. — Fast allgemein glaubte man auch noch, das aus Kupfer und Galmei bereitete Messing enthalte den letzteren als solchen, nicht ausschließlich das in ihm enthaltene Metall. Stahl führt, an Agricola's Ansicht (Seite 115) erinnernd, das Messing noch in seinem Specimen Becherianum (1702) als Beweis dafür an, eine Erde könne sich mit einem Metall zu einer ductilen Legirung verbinden; cadmia sub ipsa commixtione cum metallo, seu cupro, est adhuc atque manet terrea substantia. Richtiger behauptete das Gegentheil Kunkel in seinen »Anmerkungen von denen principiis chymicis« (1677) und in seinem Laboratorium (um 1700 geschrieben, 1716 publicirt); am letzteren Orte sagt er: »Ich habe auch vor diesem in meinen Anmerkungen angeführt, wie der Galmei seinen mercurialischen« (metallischen) »Theil in das Kupfer fahren ließe, und es zu Messing machte. Denn du wirst ja nimmer glauben, daß es als ein sal das Kupfer tingire; als eine terra kann es auch nicht hineingehen, maßen sonst das

Erkenntniß des Zinks als eines eigenthümlichen Metalls.

Kupfer sehr ungeschmeidig werden, auch nicht färben würde.« Darauf sagte Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Schwefel« (1718): »Daß der Galmey freilich in der trockenen erdischen Form, wie er aus den Goßlarischen Oefen gebrochen wird, nicht in das Kupfer gehe, sondern erst eine metallische Gestalt gewinnen müsse, hätte Kunkel aus dem Goßlarischen Messingmachen anmerken können, da die Töpfe, nebst dem Kupfer und Galmey, auch viel verbrennliches Wesen vom Kohlen-Gestiebe in sich enthalten, auch eben deßwegen der Zink, weil er solche metallische Gestalt hat, so schnell in das geflossene Kupfer eingehet«.

So war es endlich ausgesprochen (und Stahl's Schule erkannte es an), daß der Galmei Kupfer zu Messing macht, indem sich vorher aus ihm Zink bildet, und daß das Zink das Metall des Galmei's ist. Henkel meldete in seiner Pyritologia 1725, er könne aus dem Galmei das Zink darstellen, verschwieg jedoch die näheren Umstände dieser Operation. In England scheint seit 1730 etwa die Darstellung des Zinks im Großen stattgefunden zu haben. Aber noch G. Brandt sagte 1735 in den Denkschriften der Upsaler Akademie, man könne den Galmei nicht für sich zu Zink reduciren, sondern nur bei Gegenwart von Kupfer. Daß das erstere doch möglich sei, wenn man die Reduction in verschlossenen Gefäßen ausführe, zeigten A. v. Swab 1742 und Marggraf 1746.

Brandt rechnete 1735 das Zink zu den Halbmetallen; die Eigenthümlichkeit desselben wurde 1743 durch Malouin bestätigt. Lassone suchte 1772 zu beweisen, der Phosphor müsse ein Bestandtheil des Zinks sein; er stützte sich dabei auf die Aehnlichkeit in den Flammen beider Körper, und zur weiteren Unterstützung führte er auch die Phosphorescenz der Zinkblumen an (daß der Ofengalmei phosphorescire, hatte schon Henkel 1744 bemerkt). Auch Wenzel nahm in seiner Einleitung zur höheren Chemie (1773) den Phosphor als einen Bestandtheil des Zinks an.

Daß das Zink bei erhöhter Temperatur dehnbar sei, entdeckten 1805 die Engländer Hobson und Sylvester zu Sheffield.

Löslichkeit des Zinks in Alkali.

Boyle, in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation (1675), führte bereits an, flüchtiges Laugensalz löse Zink auf. Lassone machte 1775 auf dasselbe aufmerksam, und zeigte 1777, daß es auch ätzendes fixes Alkali thue. (Den gewöhnlichen Gehalt des Zinks an anderen Metallen übersah man damals noch.) Durch Erhitzen von Zink-

blumen mit Salpeter und Auflösen der kaustischen Masse glaubte Respour 1668 ein Alkahest bereiten zu können (vergl. Theil II, Seite 243).

Daß in dem Galmei der Zinkkalk mit Kieselerde verbunden sei, zeigte Bergman 1779. Derselbe behauptete damals schon, daß in einem englischen Zinkerz (Zinkspath) Kohlensäure mit dem Zinkkalk verbunden sei, und bestimmte die Menge des letzteren richtig zu 65 Procent. (Sage hatte hingegen 1770 behauptet, in diesem Erz sei Salzsäure enthalten.) Bergman's Wahrnehmung wurde übersehen, und unter Galmei das kieselsaure wie das kohlensaure Zinkoxyd begriffen, bis Jonas Smithson 1803 diese beiden Mineralien wieder unterschied. Genauere Unterscheidung des Galmei's.

Das Zinkoxyd, welches bei dem Bearbeiten zinkhaltiger Substanzen sublimirt, sammelten bereits die Alten; wie schon oben bemerkt, wurde es wie der Galmei als Cadmia bezeichnet. *Γεννᾶται ἡ καδμεία ἐκ τοῦ χαλκοῦ καμινευομένου, προσιξανούσης τῆς λιγνύος τοῖς τοίχοις καὶ τῇ κορυφῇ τῶν καμίνων* (Cadmia entsteht bei dem Schmelzen des Erzes [Messings] in Oefen, indem der Rauch an die Wände und den oberen Theil der Oefen sich ansetzt), sagt Dioskorides; er fügt hinzu, auch bei dem Verbrennen des Pyrites (Kieses) und in Silberschmelzöfen bilde sich Cadmia. Dasselbe berichtet Plinius. Das feiner zertheilte Zinkoxyd (die Zinkblumen) wurde als Pompholyx unterschieden; nach Dioskorides sublimirt diese, wenn bei der Messingbereitung sehr viel Cadmia angewandt wird; geflissentlich wurde sie auch dargestellt, indem Cadmia mit Kohle zum Verbrennen in einen Feuerraum gebracht wurde, der mit einem andern Raume in Verbindung stand, wo sich das gebildete Zinkoxyd absetzte. *Πομφόλυξ ἐρίων τολύπαις ἀφομοιοῦται* (die Pompholyx gleicht Büscheln Wolle), meint Dioskorides; auf dieselbe Vergleichung hin heißt sie bei den Alchemisten des Mittelalters lana philosophica. Wegen der Aehnlichkeit des durch Verbrennung gebildeten Zinkoxyds mit Schneeflocken wird es bei den Alchemisten auch als nix alba bezeichnet, woraus die Benennungen »weißes Nichts« und »nihilum album« entstanden. Zinkoxyd.

Ueber die Kenntnisse der Araber und der Alchemisten bis zum 16. Jahrhundert in Betreff des Zinkoxyds habe ich schon oben berichtet. Bei Libavius um 1600 heißt die Pompholyx spiritus volatilis cadmiae. In seiner oben angeführten Untersuchung über das Calaëm der Indier wird zuerst der Bereitung des Zinkoxyds durch Verbrennung des Zinks erwähnt.

Metallum in ignem illatum cum urgetur ſollibus, expirat initio halitus paucos; sed mox ardere incipit totum, omnique abjecta metallica natura in pompholygem seu thutiam Arabum resolvitur, quae nihil est aliud quam pars metalli mercurialis, coagulata quidem, sed non fixa. Si adjicias halonitrum, flagrat luculentius et pertinacius. Libavius beobachtete auch zuerſt die Farbenveränderung des Zinkoxyds in der Hitze; mirum est, favillam istam (das Oxyd) in igni totam esse auream, sed extra ignem plane niveam.

Zinkvitriol. Bereits im 14. Jahrhundert ſoll in Kärnthen Zinkvitriol geſotten worden ſein, aber dieſe Angabe iſt nicht wohl verbürgt. Im 15. Jahrhundert erwähnt Baſilius Valentinus des weißen Vitriols; in dem erſten Buche ſeines letzten Teſtaments ſagt er: »Man ſehe die ▽« (Waſſer) »zu Goslar an, wie einen ſchönen weißen und rothen Vitriol findet man daſelbſt«. Doch muß das Präparat wenig in Aufnahme gekommen ſein, da die Kunſt, es zu ſieden, im 16. Jahrhundert als eine neue Entdeckung auftritt. In dieſer Zeit geſchah dies am Harz zu Goslar, und zwar durch Auslaugen geröſteter Erze. Es wurde damals als weißer Vitriol (chalcanthum oder atramentum candidum nennt ihn Agricola in der Theil III, Seite 64 mitgetheilten Stelle) oder Erzalaun benannt, auch als Galizenſtein (der Urſprung dieſes Namens iſt unbekannt; auch der Eiſenvitriol wird zu jener Zeit manchmal als grüner Galizenſtein bezeichnet).

Die Beſtandtheile des weißen Vitriols blieben lange unbekannt, namentlich, mit was die Schwefelſäure (über die Erkenntniß derſelben in den Vitriolen vergl. Theil III, Seite 304 ff.) in ihm verbunden ſei. N. Lemery meint 1675 in ſeinem Cours de chymie, dieſer ſei der Vitriol, welcher am wenigſten Metalliſches enthalte: le vitriol blanc est le plus dépuré de substance metallique, aber er ſagt nicht, was ſtatt deſſen darin ſei. Sein Sohn L. Lemery ſagt 1707 in einer Abhandlung über die Vitriole, der weiße ergebe dieſelben Beſtandtheile wie der grüne; St. F. Geoffroy 1713, in ihm ſei die Vitriolſäure entweder mit Galmei verbunden, oder mit einer eiſenartigen Erde, die mit Blei oder Zinn gemiſcht ſei. Cl. J. Geoffroy kam 1727 der Zuſammenſetzung des weißen Vitriols ziemlich auf die Spur; er ſuchte ihn aus Galmei und Schwefelſäure darzuſtellen, erhielt aber immer (wegen des unreinen Galmei's) ein grünes Salz, ſo daß er den Gegenſtand, ohne ihn aufklären zu können, verlaſſen mußte. Boerhave meint 1732

in seinen Elementis chemiae: Vitriolum album videtur parum differre a vero viridi, forte paulo majori calori originem debens, ut in factitio apparet (daß der grüne und blaue Vitriol durch Entwässern weiß werden, führte Viele in der Beurtheilung des weißen Vitriols irre). L. Lemery untersuchte 1735 den weißen Vitriol abermals und unterschied jetzt denjenigen, welcher entwässerter grüner Vitriol ist, von dem eigenthümlichen weißen Vitriol; er meinte, der letztere bestehe aus Eisenvitriol und Alaun, und versicherte, aus diesen beiden Körpern eine ganz ähnliche Substanz dargestellt zu haben. (Im folgenden Jahre gab er indeß, auf einen Widerspruch von Duhamel, zu, daß Alaun und Eisenvitriol zusammen aufgelöst einzeln herauskrystallisiren, glaubte aber doch, der weiße Vitriol könne aus beiden Substanzen bestehen, und aufgelöst ohne Zersetzung wieder krystallisiren.) Hellot erwähnt in seiner Untersuchung des Zinks (gleichfalls 1735) eines Briefes von Neumann an Geoffroy, worin der erstere schreibt, die Basis des weißen Vitriols sei sicher nur Zink oder Galmei; Hellot bestätigte diese Behauptung, indem er aus einer Auflösung des Zinks in Schwefelsäure weißen Vitriol darstellte. Endlich zeigte in diesem Jahre auch noch G. Brandt in den Denkschriften der Upsaler Akademie, die Basis des weißen Vitriols sei Zink; er bewies es, indem er weißen Vitriol calcinirte und mit Kohle und Kupfer erhitzte, wobei er Messing erhielt, und auch, indem er Zink in Schwefelsäure löste und krystallisiren ließ. Zinkvitriol.

Der Blende erwähnt Basilius Valentinus in seinem letzten Testament da, wo er von dem Bleierz spricht. Agricola sagt, Blende sei galena inanis, ein unnützes Bleierz. Die Blende scheint hiernach so benannt worden zu sein, weil sie den täuscht, der aus ihr Blei gewinnen will; so hieß sie auch später pseudogalena und fausse galène. Daß sie ein Zinkerz sei, zeigte zuerst Brandt 1735. — Künstliches Schwefelzink darzustellen, bemühten sich Malouin (1743) und viele Andere vergebens, so daß um 1780 angenommen wurde, beide Substanzen haben gar keine Verwandtschaft zu einander. Daß sich eine Verbindung darstellen lasse, wenn man Schwefel auf Zinkkalk in der Hitze einwirken lasse, behauptete der deutsche Chemiker Dehne 1781; Guyton de Morveau bestätigte es 1783, und glaubte, auch in der Blende sei verkalktes Zink mit Schwefel vereinigt. Schwefelzink.

Das Chlorzink (mit Zinkoxyd verunreinigt) stellte zuerst Glauber dar. In seinen furnis novis philosophicis (1648) lehrt er das oleum la- Chlorzink.

Chlorzink. pidis calaminaris bereiten; man soll Galmei mit starker Salzsäure digeriren und die Lösung stark erhitzen, so gehe das Phlegma davon und es bleibe »ein dickes oleum, so fett anzugreifen als Baumöhl, auch nicht sonderlich corrosiviſch, denn der spiritus salis hat sich an dem Galmei matt gefressen und also seine Schärfe dadurch verloren. Dieses oleum muß vor der Luft wohl verwahrt werden, sonsten es in wenig Tagen viel Luft an sich zeucht, und zu Wasser wird.« Daß die gesättigte Auflösung des Zinks in Salzsäure bei starker Hitze einen Theil ihrer Säure fahren läßt, beobachtete Wenzel 1777. Zinkbutter durch Destillation von Zinkblumen mit Salmiak stellte Hellot 1735 dar; durch Destillation von Zink mit Queckſilbersublimat Pott 1741. Daß Zink in dephlogisirter Salzsäure (Chlor) zu einer butterähnlichen Substanz zerfließe, beobachtete zuerst der Leipziger Professor Gallisch in seiner Abhandlung de acido salis ejusque dephlogisticatione (1782); daß dies bei fein vertheiltem Zink unter Feuererscheinung geschehe, Westrumb 1790.

Cadmium. Die Entdeckung des Cadmiums wurde im Frühjahre 1818 von Seiten mehrerer Chemiker gleichzeitig bekannt. Stromeyer*) hatte bereits im Herbst 1817 zuerst das Vorkommen dieses Metalls beachtet, bei der Untersuchung eines aus der chemischen Fabrik zu Salzgitter bezogenen kohlensauren Zinkoxyds, welches er in mehreren Hildesheimischen Apotheken antraf; das aus diesem dargestellte Zinkoxyd zeigte, ohne Eisen zu enthalten, einen Stich in's Gelbliche, und Stromeyer erkannte daß dies von der Beimischung des Oxyds eines neuen Metalls herrühre, das er auch, aber nur in kleiner Menge, in mehreren anderen Sorten Zinkoxyd und in metallischem Zink auffand. Stromeyer war mit der Untersuchung desselben beschäftigt, als auch Hermann zu Schönebeck das neue Metall entdeckte. Dieser hatte Zinkoxyd, welches in Schlesien als Nebenproduct gewonnen

*) Friedrich Stromeyer war 1778 zu Göttingen geboren. Er wandte seine Studien anfangs der Botanik, später der Scheidekunst zu, in welcher er sich hauptsächlich unter Vauquelin ausbildete, und starb als Professor der Chemie zu Göttingen 1835. Von ihm erschienen: »Tabellarische Uebersicht der chemischen einfachen und zusammengesetzten Stoffe« (1806); »Grundriß der theoretischen Chemie« (2 Thle. 1808); »Untersuchungen über die Mischung der Mineralkörper« (1821).

Cadmium.

wurde, zur arzneilichen Verwendung in Handel gebracht; in Magdeburg wurde dieses als arsenikhaltig (weil seine Auflösung mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag gab) confiscirt. Hermann fand darin keine Spur Arsenik, wohl aber ein neues Metall; er wandte sich an Stromeyer um Prüfung seiner Versuche, und gab von seiner Entdeckung im Mai 1818 öffentliche Nachricht. Gleichzeitig kündigten auch Meißner in Halle und Karsten in Berlin an, daß sie ein neues Metall (ersterer aus Präparaten, die man aus dem Hermann'schen Zinkoxyd dargestellt hatte, letzterer aus schlesischen Zinkerzen) erhalten hätten. Karsten schlug für das neue Metall den Namen Melinum vor (melinus, quittenartig; um an die quittengelbe Farbe des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff zu erinnern), Gilbert die Bezeichnung Junonium; John und Staberoh in Berlin nannten es Klaprothium. Auch Stromeyer machte seine Entdeckung jetzt bekannt, und bezeichnete das neue Metall als Cadmium (weil es sich hauptsächlich in der cadmia fornacum, dem Ofenbruch, vorfindet); schon im September 1818 veröffentlichte er die vollständige chemische Untersuchung dieses Körpers.

Zinn.

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

Die Geschichte des Zinns unterliegt in den älteren Zeiten großer Unsicherheit; mit vieler Zuversicht behauptete man lange, dieses Metall sei schon den Hebräern (die seiner unter dem Wortlaut Bedil erwähnen sollen), den Griechen in frühester Zeit (als κασσίτερος) und den Römern (als plumbum candidum oder als stannum) bekannt gewesen; aber genauere Nachforschungen zeigten, daß mehreren dieser Worte erst viel später die Bedeutung Zinn beigelegt wurde, und gewiß ist jetzt, daß auf die Kenntniß des Zinns in älterer Zeit nicht unbedingt aus dem Vorkommen der eben angeführten Bezeichnungen geschlossen werden darf.

Daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn gemeint sei, läßt sich aus keiner der Stellen schließen, welche die Sprachforscher in Betreff dieses Wortes zusammengestellt haben; im Gegentheil wird daraus ersichtlich, daß Bedil wahrscheinlich auch Blei bedeutet habe, da es z. B. auch um das Senkel der Bauleute, das Bleiloth, zu bezeichnen gebraucht wird. Die Ansicht, daß unter dem Bedil der Hebräer Zinn zu verstehen sei, wurde dadurch veranlaßt, daß die älteste griechische Uebersetzung des alten Testaments (in dem 3. Jahrhundert vor Chr.) jenes Wort meist durch κασσίτερος wiedergiebt,

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

welches man ſpäter wiederum mit Zinn überſetzte; was κασσίτερος damals bedeutete, iſt indeß ungewiß, und zudem iſt in jener Ueberſetzung für Bedil in einzelnen Fällen auch μόλιβος (Blei) geſetzt. Es läßt ſich ſomit nicht erweiſen, daß die Iſraeliten das Zinn kannten, und wenn es der Fall war, ſo wurde es von dem Blei nicht ſo genau unterſchieden, daß beide Metalle ſtets mit verſchiedenen Namen bezeichnet worden wären.

Als ebenſo ungewiß ſtellt ſich bei näherer Unterſuchung heraus, ob unter den Waaren, welche die Phönicier aus entfernteren Gegenden zu den öſtlich wohnenden Völkern gebracht haben ſollen, Zinn geweſen ſei, wie man dies längere Zeit darauf hin behauptete, daß κασσίτερος der Griechen unbedenklich für unſer Zinn gehalten wurde. Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. ſagt, κασσίτερος komme von den Caſſiteriden, Inſeln, deren Lage er nicht kannte, die aber ſpäter allgemein als britanniſche Inſeln betrachtet wurden. Unentſchieden iſt es, ob dieſen Inſeln dieſer Name von dem Metall, das ſich dort findet, beigelegt wurde, oder ob das Metall den Namen von dem Orte ſeines Vorkommens erhalten habe; ebenſo unentſchieden, der Sprache welches Volkes das Wort κασσίτερος eigentlich entſtamme. Bei den Griechen findet es ſich ſchon zu Homer's Zeit gebraucht, aber was dieſer von der ſo bezeichneten Subſtanz angiebt, läßt nicht entſcheiden, ob unſer heutiges Zinn damit gemeint ſei; es ſpricht ſogar mehr gegen dieſe letztere Anſicht als für ſie. Mit jenem Metall waren die Beinſchienen, Harniſche und Schilde der Kämpfer verziert. Ungewiß bleibt ſo für lange Zeit, was κασσίτερος eigentlich geweſen ſei; eine zinnhaltige Legirung ſcheint indeß Ariſtoteles im 4. Jahrhundert vor Chr. darunter zu verſtehen, wo er in ſeiner Schrift de mirabilibus auscultationibus ſagt, Celtiſcher κασσίτερος ſolle leichter ſchmelzen als Blei, ſogar ſchon im Waſſer, auch färbe es ab.

Beſtimmter läßt ſich behaupten, daß in dem 1. Jahrhundert unſerer Zeitrechnung unter κασσίτερος unſer heutiges Zinn gemeint geweſen ſei; wenigſtens war dieſes ſicher das plumbum candidum oder album der Römer, und Plinius ſagt ausdrücklich, plumbum candidum und cassiteron ſeien einerlei. Daß übrigens die Römer Blei und Zinn als plumbum nigrum und plumbum candidum oder album bezeichneten, deutet gleichfalls darauf hin, daß beide Metalle lange für nicht weſentlich verſchieden gehalten wurden, wie denn auch noch Plinius in ihnen eher zwei Arten Eines Metalls, als zwei verſchiedene Metalle geſehen zu haben ſcheint. (Sequitur

natura plumbi. Cujus duo genera, nigrum atque candidum, sagt er.) Plinius giebt an, das Zinn (plumbum candidum) sei theurer als das Blei; man sage, es werde aus den Cassiteriden im atlantischen Ocean geholt, gewiß aber sei es, daß es in Portugal und dem spanischen Gallicien vorkomme. Dieses unterscheide sich dadurch vom Blei, daß in dem ersteren kein Silber enthalten sei. Man erkenne das Zinn daran*), daß es geschmolzen auf Papier gegossen dieses wohl durch sein Gewicht, aber nicht durch seine Hitze zerreiße (nicht verbrenne; plumbi albi experimentum charta est, ut liquefactum pondere videatur, non calore, rupisse); es sei nicht so biegsam als das Blei (plumbi albi natura plus aridi habet, contraque, nigri tota humida est, sagt Plinius, die Biegsamkeit von Zinn und Blei mit der von dürren und feuchten Substanzen, Holz z. B., vergleichend). Endlich diene das Zinn noch zum Löthen des Bleies und zum Verzinnen (vergl. unten).

Erkenntniß des Zinns als eines entbehrlichen Metalls

Bei Plinius kommt auch die Bezeichnung stannum vor, welche später allgemein für Zinn gebraucht wurde und aus welcher für mehrere Sprachen die Benennung dieses Metalls gebildet wurde. Bei Plinius selbst ist aber stannum nicht Zinn, sondern es scheint zur Bezeichnung verschiedenartiger Metalllegirungen gebraucht worden zu sein. Plinius erwähnt desselben, wo er von der Bereitung des Bleies (aus reinen oder silberhaltigen Erzen) spricht. Plumbi nigri origo duplex est: aut enim sua provenit vena, nec quidquam aliud ex se parit; aut cum argento nascitur, mixtisque venis conflatur. Ejus qui primus fluit in fornacibus liquor, stannum appellatur; qui secundus, argentum; quod remansit in fornacibus, galena, quae est tertia portio additae venae. Haec rursus conflata, dat nigrum plumbum deductis partibus duabus Hiernach war offenbar das stannum eine Bleilegirung, so viel Unsicheres auch sonst diese Stelle bietet, von der nicht einmal ausgemacht ist, ob Plinius von den

*) Hinsichtlich der Angabe dieses Kennzeichens, der Schmelzbarkeit des Zinns bei niedrigerer Temperatur, scheint sich Plinius zu widersprechen, sofern er kurz vorher sagt: Plumbum album nulli rei sine mixtura utile est. Neque argentum ex eo plumbatur, quoniam prius liquescit argentum. Man glaubte hierin die Angabe zu sehen, Silber schmelze leichter als Zinn. Könnte des Plinius Ausspruch nicht den Sinn haben, man wende das Zinn nicht zum Löthen des Silbers an, weil dieses (die entstehende Silberlegirung) dadurch zu leichtflüssig werde (so daß schon bei dem Löthen ein Theil des zu Löthenden in Fluß geräth, was nicht beabsichtigt ist)?

Erkenntniß des Zinns als eines eigenthümlichen Metalls.

verschiedenen Producten, die in drei Perioden Eines Schmelzprocesses sich bilden, redet, oder von drei verschiedenen Schmelzprocessen (Ausschmelzen silberhaltigen Bleies, Abtreiben des Bleies, Reduciren der Glätte). Auch entstehe stannum durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Blei und Zinn (fit et alio modo, mixtis albi plumbi nigrique paribus libris). Durch Zusatz von einer weißen Metalllegirung werde das stannum zu Zinn verfälscht (nunc adulteratur stannum addita aeris candidi tertia portione in plumbum album). Manches stannum mag indeß einen größeren Gehalt an Zinn gehabt haben, sofern es wie das plumbum album zum Ueberziehen kupferner Gefäße und auch mit Kupfer gemischt zur Darstellung eines Spiegelmetalls angewandt wurde (optima specula apud majores fuerant Brundusina [von Brindisi in Calabrien], stanno et aere mixtis). Nachweisbar wird stannum für Zinn erst seit dem 4. Jahrhundert nach Chr. gebraucht, von welcher Zeit an bei einzelnen lateinischen Schriftstellern das griechische κασσίτερος durch stannum wiedergegeben ist.

Geber kannte das Zinn gut, er erwähnt mehrerer seiner auszeichnenden Eigenschaften, so namentlich seines Geschreies (des Geräusches bei dem Biegen). In seiner Summa perfectionis magisterii sagt er: Jupiter est corpus metallicum album, non pure lividum, et sonans parum; stridorem, mollitiem, liquefactionis sine ignitione velocitatem possidens; cineritium et cementum (die Cupellation und das Erhitzen mit verkalkenden Substanzen) non exspectans; sub malleo extendibile. — — Vitium tamen est ei quia omne corpus frangit (spröde Legirungen giebt), praeter Saturnum et purissimum solem. Von dieser Eigenschaft heißt das Zinn bei den abendländischen Alchemisten auch manchmal diabolus metallorum, gewöhnlicher jedoch Jupiter.

Verzinnen.

Zu Plinius' Zeiten war das Verzinnen kupferner Gefäße bereits bekannt Plumbum album incoquitur aereis operibus Galliarum invento, ita ut vix discerni possit ab argento, eaque incoctilia vocant. Auch das stannum wurde hierzu angewandt. Stannum illitum aeneis vasis, saporem gratiorem facit, et compescit aeruginis virus; mirumque, pondus non auget (man weiß, daß bei dem Verzinnen der Gefäße ihr Gewicht nur sehr wenig zunimmt). Plinius spricht nicht von der Verzinnung des Eisens. Noch Agricola nennt diese nicht, da wo er in seiner Schrift de natura fossilium von den Mitteln spricht, Eisen gegen Rost zu schützen, aber in derselben Schrift erwähnt er später dieser Kunst. Aes aut orichalcum aut

ferrum incoquendum argento aut stanno, aut stanno argentario aut plumbo candido, prius illinitur aceto, in quo sal ammoniacus facticius fuerit resolutus; mox in argentum liquidum aut in aliud ex metallis jam commemoratis imponitur. In quo si brevi tempore remanserit, eo obduci solet. — — Fabri ferrarii ad liquidum plumbum candidum addentes sevum, opera ex ferro incoquunt, eo prius tantummodo polita. Doch scheint die Verzinnung des Eisens damals wenig allgemein gewesen zu sein, denn man findet gewöhnlich angegeben, sie sei um 1620 in Böhmen entdeckt worden; erst hundert Jahre später kam sie in England in Ausführung. Auch in Frankreich wurden zu jener Zeit Versuche gemacht, diesen Gewerbszweig einzuführen, und seit 1726 einzelne Fabriken errichtet. Verzinnen.

So früh auch bekannt war, daß sich das Zinn leicht verkalken läßt, so spät erst wurden die verschiedenen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden. B. Pelletier zeigte zuerst 1792, daß sich das Zinn in zwei Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigen und so zwei Reihen von Salzen bilden kann. Proust führte Pelletier's Untersuchungen weiter aus. Doch herrschte immer noch einige Ungewißheit über die wahre Zahl der Verbindungen des Zinns mit Sauerstoff; so hielten einige Chemiker im Anfange dieses Jahrhunderts die gewöhnliche Zinnasche für ein eigenthümliches Oxyd, das weniger Sauerstoff enthalte, als das jetzt sogenannte Zinnoxydul. Berzelius unterschied 1812 drei Oxyde des Zinns; das in der Auflösung des Metalls durch Salzsäure enthaltene, dasjenige, welches aus dem wässerigen Zinnchlorid durch Alkalien niedergeschlagen werden kann, und das durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entstehende. Er glaubte, das zweite enthalte auf dieselbe Menge Zinn anderthalb, das dritte doppelt so viel Sauerstoff als das erstere. Diese Annahme, das aus Zinnchlorid gefällte Oxyd und das mittelst Zinn und Salpetersäure dargestellte seien im Sauerstoffgehalt verschieden, gründete sich hauptsächlich auf ihr verschiedenes chemisches Verhalten. J. Davy zeigte jedoch in demselben Jahre, daß der Chlorgehalt in dem Zinnchlorür und dem Zinnchlorid sich verhalte, wie der Sauerstoffgehalt in dem Zinnoxydul und dem mit Salpetersäure bereiteten Zinnoxyd, woraus zu schließen war, das in dem wässerigen Zinnchlorid anzunehmende Zinnoxyd habe denselben Sauerstoffgehalt, wie das mit Salpetersäure bereitete. Auch Gay-Lussac äußerte 1816 die Vermuthung, das aus wässerigem Zinnchlorid durch Alkali ausgeschiedne Zinnoxyd sei Oxyde des Zinns.

dieselbe Oxydationsstufe, wie das unlösliche mit Salpetersäure dargestellte Zinnoxyd, und Berzelius selbst bestätigte dies 1817. — Die frühere Annahme eines Zinnoxyds, worin auf dieselbe Menge Metall anderthalbmal so viel Sauerstoff enthalten sei, als in dem Oxydul, war somit widerlegt; daß die erstere Verbindung doch existirt und wie sie dargestellt wird, zeigte Fuchs 1832.

Schwefelzinn. Von der Verbindung des Schwefels mit geschmolzenem Zinn spricht Kunkel in seinem Laboratorium chymicum; sie war indeß schon viel früher bekannt. Kunkel erwähnt auch bei Gelegenheit dieser Verbindung der Sublimation derselben, und nennt Salmiak als einen hierfür nothwendigen Zusatz; doch drückt er sich so unbestimmt aus, daß ich nicht weiß, ob ihm darauf hin die Kenntniß des Zinnsulfids zugeschrieben werden darf; ebensowenig weiß ich, ob er sonst wo sich so deutlich äußert, daß man ihn, wie dies mehrfach geschieht, als den Entdecker dieser Verbindung ansehen kann. Ueber die Entdeckung des Musivgoldes sind mir überhaupt keine genaueren Angaben bekannt. In dem 18. Jahrhundert wurde es als Malerfarbe gebraucht, und unächtes Malergold, Judengold, aurum mosaicum oder musivum, Musivgold u. s. w. genannt; damals auch stellte man es schon durch Erhitzen von Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak dar, und nach dieser Zubereitung hielt man es für quecksilberhaltig und gebrauchte es als antisyphilitisches Mittel. Vollständigere Versuche über seine Zubereitung stellte zuerst der Engländer Peter Woulf 1771 an, der zugleich die Abwesenheit des Queckſilbers in dieser Verbindung darthat. B. Pelletier hielt 1792 Schwefel mit höchst oxydirtem Zinn, Proust 1805 Schwefel und Zinn mit sehr wenig Sauerstoff verbunden für die Bestandtheile des Musivgoldes. J. Davy und Berzelius bewiesen 1812 die Abwesenheit des Sauerstoffs in dieser Verbindung.

Chlorzinn. Libavius erwähnt in seiner Praxis alchymiae (1605) und in seinem Syntagma selectorum arcanorum (1611) der rauchenden Flüssigkeit, welche man durch Destillation des Zinns (oder Zinnamalgams) mit Queckſilbersublimat erhält. Diese Flüssigkeit heißt bei ihm liquor oder spiritus argenti vivi sublimati, später gewöhnlich spiritus fumans Libavii oder auch manchmal fumigatorium perpetuum joviale. Daß sie mit wenig Wasser zu einer krystallinischen Masse erstarre, bemerkte Demachy 1770. Wässeriges

Zinnchlorid, durch Auflösen von Zinn in Königswasser, ist seit ungefähr 1630 bekannter, wo Drebbel seine Nutzbarkeit für die Färberei entdeckte. — Die Lösung des Zinns in reiner Salzsäure wurde lange mit der in Salpetersalzsäure verwechselt; B. Pelletier unterschied sie zuerst 1792. — Aus der ersteren Lösung stellte den Zinnbaum zuerst Ilsemann 1786 durch Präcipitation mit Zink dar.

Salpetersaures Zinn.

Boyle bemerkte in seinen Reflections upon the hypothesis of alcali and acidum (1675), daß die Salpetersäure das Zinn mehr zerfrißt als auflöst; in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) hatte er dagegen schon angegeben, daß die Auflösung des Zinns in (verdünntem) Scheidewasser leicht gallertartig werde. Auch Kunkel beschäftigte sich viel damit, die Auflösung des Zinns in Salpetersäure zuwege zu bringen, und giebt in seinem Laboratorium chymicum an, man müsse das Zinn nur in kleiner Menge in die verdünnte Säure eintragen, um alle Erhitzung zu vermeiden; in der Wärme schlage sich weißer Zinnkalk nieder.

Blei.

Daß den Israeliten das Blei bekannt gewesen sei, wird daraus geschlossen, daß das Metall, welches in den Büchern des alten Testaments unter dem Wortlaut Oferet Erwähnung findet, in der ältesten griechischen Uebersetzung bereits durch μόλιβος wiedergegeben wurde, welches letztere Wort bei den Griechen ohne Zweifel unser jetziges Blei bedeutete. Oben (Seite 125 f.) wurde indeß schon bemerkt, daß zu den Zeiten der Israeliten, wenn Blei und Zinn damals schon bekannt waren, diese Metalle doch noch oft verwechselt worden zu sein scheinen. Genauere Nachrichten darüber findet man erst bei Plinius, bei welchem das Blei als plumbum nigrum unterschieden wird (vergl. Seite 126 f.); was er über das Ausschmelzen silberhaltigen Bleierzes sagt, habe ich schon Seite 127 angeführt. Die Römer verfertigten aus dem Blei Röhren zu Wasserleitungen, und Plinius giebt an, das Blei könne nicht ohne Zinn, so wenig wie das Zinn ohne Blei, gelöthet werden; er bemerkt außerdem noch ausdrücklich, zum Löthen der Bleiröhren wende man eine Legirung von zwei Theilen Blei auf Ein Theil Zinn an.

Bleioxyd.

Das Bleioxyd war gleichfalls den Alten bekannt, aber es wurde von anderen Bleiverbindungen nicht gehörig unterschieden. Molybdaena und

Bleioxyd. galena scheinen bald Bleiglanz, bald verkalktes Blei zu bedeuten. Dioskorides sagt, gebranntes Blei werde dargestellt, indem man dünne Bleistreifen mit Schwefel erhitze und beständig umrühre, bis das Blei zu Asche verbrannt sei; er warnt vor dem schädlichen Dunst, der hierbei aufsteige. Aber er giebt auch an, daß Andere bei dieser Darstellung statt des Schwefels Bleiweiß zusetzen, und daß noch Andere das Blei ohne Zusatz bei stärkerem Feuer unter stetigem Umrühren erhitzen, was aber eine schwierigere Darstellungsweise sei, da das Product dann leicht die Farbe der Bleiglätte annehme. Außer dem, was bei Dioskorides μόλυβδος κεκαυμένος (gebranntes Blei, bei Plinius plumbum ustum) heißt, wird noch eine ähnliche Substanz als σκωρία μολύβδου (Bleischlacke, scoria plumbi) unterschieden, welche gelblich von Farbe und glasig sei; eine andere als μολύβδαινα (Bleiglätte, galena), welche der Silberglätte gleiche, gelb und glänzend sei, in den Oefen, wo Silber bereitet werde, entstehe, und zur Bereitung von Pflastern diene; eine andere als σκωρία ἀργύρου (Silberschlacke, scoria argenti bei Plinius, welcher sagt, sie sei der molybdaena ähnlich); endlich noch eine als λιθάργυρος (Silberglätte), welche aus Blei oder Silber gebrannt werde. So betrachtete man die verschiedenen Abarten einer und derselben Substanz als ganz verschiedene Körper. — Dioskorides und Plinius geben noch an, die Molybdäna komme auch natürlich vor; der Letztere sagt, zum Unterschied werde die in Silberöfen durch Brennen erzeugte molybdaena metallica genannt *).

Mennige. Das rothe Bleioxyd wurde schon zu Plinius' Zeit dargestellt; doch war es nach diesem nur Wenigen bekannt. Minium bedeutet bei ihm sowohl Zinnober als auch Mennige, und die Nachrichten über beide Substan-

---

Bleiglas. *) In mehreren Arten antiken Glases hat man ziemliche Quantitäten Bleioxyd gefunden, was es wahrscheinlich macht, daß die Anwendung des Bleioxyds zur Glasbereitung den Alten bekannt gewesen sei. Den Glasflüssen, welche Edelsteine nachahmen sollen, Bleioxyd zuzusetzen, schrieb Porta in seiner Magia naturalis (1567) vor.

Bleiglasur. Geber sagt in seiner Schrift de investigatione magisterii, man solle Kochsalzlösung in vase terreo plumbato, et non in metallo, abdampfen; ist hier die Rede von einem mit Bleiglasur versehenen irdenen Geschirre? Mit Bestimmtheit wird der Bleiglasur vom 13. Jahrhundert an erwähnt; Albertus Magnus spricht in seiner Schrift de Alchymia von der Glasur mit Mennige, Petrus Bonus von Ferrara, der in der ersten Hälfte des 14. Jahrhunderts lebte, in seiner Margarita pretiosa von der Anwendung einer Mischung von Zinn und Blei zu demselben Zwecke.

zen sind unsicher, da vielfache Verwechselungen zwischen ihnen stattfanden (vergl. auch die Geschichte des Zinnobers). Plinius sagt, außer dem minium, welches argentum vivum gebe, existire noch ein anderes, das aus (bleihaltigen) Silber- oder Bleierzen erhalten werde; diese, in Oefen geröthet, gebrannt und gemahlen, geben ein secundarium minium, perquam paucis notum. An einer andern Stelle sagt er, Sandarach (rothes Schwefelarsenik) werde nachgemacht aus gebranntem Bleiweiß, ex cerussa in fornace cocta, und anderswo auch ausdrücklich, das Bleiweiß werde durch Feuer roth; cerussa, si coquatur, rufescit. (Auch Dioskorides sagt, man brenne das Bleiweiß, bis es roth wie Sandarach werde.) Später bedeutet minium, welches also zuerst zur Bezeichnung des Zinnobers gebraucht wurde, immer die Verfälschung des Zinnobers oder das rothe Bleioxyd. Unter diesem Namen wird das letztere in den lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften angeführt (z. B. in der Summa perfectionis magisterii: plumbum aduritur et fit minium); ebenso heißt es bei Albertus Magnus und allen Folgenden. Mennige.

Scheele wußte bereits, daß die Mennige durch wässeriges Chlor dunkel gefärbt wird; eine gleiche Wirkung beobachtete schon Priestley von der Salpetersäure. Proust und Vauquelin gaben über die Bildung des braunen Bleioxyds nähere Auskunft. Braunes Bleioxyd.

Daß eine Mischung aus Blei und Zinn sich besonders leicht und mit Aufschwellen verkalkt und dabei eine Art Verbrennung zeigt, hebt Stahl in seiner Schrift von dem sulphure (1718) hervor; er erwähnt auch, daß Glauber hieraus den Schluß gezogen habe, in dem Blei stecke ein Salpeter, der mit dem Schwefel des Zinns sich entzünde.

Das natürlich vorkommende Schwefelblei scheint, wie schon oben bemerkt, den Alten bereits bekannt gewesen zu sein. Doch dauerte es lange, bis seine Zusammensetzung richtig eingesehen wurde, so daß noch Kunkel den Schwefelgehalt desselben leugnete. Daß das Eisen bei dem Erhitzen mit Schwefelblei aus diesem das Metall abscheidet, wußte Boyle und empfahl diese Methode in seinem Previous hydrostatical way of estimating ores zur Bereitung des Bleies im Großen — In der Bildung des Schwefelbleies aus bleihaltigen Flüssigkeiten mit gewissen schwefelhaltigen Substanzen lernte man eine Reaction auf das erstere Metall kennen, und da die Auffindung des Bleies eine der ersten Bestrebungen der analytischen Chemie auf Schwefelblei. Nachweisung des Bleies.

Schwefelblei. nassem Wege war und hauptsächlich die fortgesetzte Untersuchung dieses Gegenstandes zur Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der Analyse führte, so mögen einige genauere Angaben über diese Reaction hier beigebracht werden.

Anlaß zu der Aufsuchung von Mitteln, durch welche man Blei in Flüssigkeiten nachweisen könne, gab hauptsächlich die Verfälschung des Weins mit jenem Metall. — Schon bei den Römern, wo man bereits eingekochten Most anwandte, um schlechtere Weine zu verbessern, empfahlen die Schriftsteller über Landwirthschaft, das Einkochen in bleiernen Gefäßen vorzunehmen. Ungewiß ist, ob man damals schon an dem Blei die Eigenschaft, dem Weine die Säure zu benehmen, erkannt habe; Plinius spricht von der Anwendung des Bleies bei saurem Weine, die aber nicht geschah, um diese Eigenschaft aufzuheben, sondern um ihr Dasein gewisser zu erkennen; die Probe, ob ein Wein sauer werden wolle, war damals die, daß man einen Bleistreifen hineinlegte und zusah, ob dieser seine Farbe verändere (angegriffen werde). Später wird die Versüßung des Weins durch Blei erst wieder durch Andreas Jessner angegeben, welcher in seiner »Kunstkammer« (1595) sagt, der Wein bleibe süß, wenn man drei bis vier Pfunde Blei in das Faß lege. Die Verfälschung des Weins mit Bleiglätte ist neueren Ursprungs; der Tübinger Professor Johann Zeller berichtet in seiner Dissertatio de docimasia vini lithargyrio mangonisati (1707), dieser Betrug sei in Frankreich aufgekommen. In diesem Lande wurde demselben in der That schon 1696 durch eine Verordnung zu wehren gesucht; zu derselben Zeit kommt diese Weinverfälschung auch in Deutschland, namentlich in Würtemberg, vor.

In den Ephemeriden der deutschen Naturforscher von 1696 werden mehrere Untersuchungen von Wein, der mit Bleiglätte verfälscht war, angeführt. Eberhard Göckel, Arzt zu Ulm, glaubte diesen Zusatz dadurch nachweisen zu können, daß er den verdächtigen Wein mit Schwefelsäure mischte und zusah, ob er sich trübte; der Freiburgische Professor Johann Jacob Franz Vicarius prüfte auf dieselbe Art, wandte aber statt der Schwefelsäure fixes oder flüchtiges Alkali an. 1707 empfahl Zeller in der eben erwähnten Schrift als ein sichereres Reagens auf Blei den Extract von Auripigment mit Kalkwasser (die Wirkung dieser Flüssigkeit auf Bleisolution war schon früher bekannt; der französische Arzt Peter Borel von Castres beschrieb bereits in seinen Historiis et observationibus medico-physicis 1653 die Bereitung der Auflösung von Auripigment und

Kalk, welche er von einem Apotheker zu Montpellier, Brossan, gelernt hatte; diese Auflösung heißt bei Borel aqua magneticae longinquo agens, weil sie mit Bleiessig gemachte Schriftzüge, selbst durch viele Blätter Papier oder ein Brett hindurch, durch ihren Dunst schwärze und sichtbar mache). Zeller schrieb vor, eine Unze Auripigment und zwei Unzen gebrannten Kalk gepulvert mit so viel Wasser eine Viertelstunde lang zu kochen, daß man nachher zwei Unzen klare Flüssigkeit abgießen könne; diese bildete die sogenannte Würtemberger Weinprobe *), nach deren Anzeige man unbedenklich bei gerichtlichen Untersuchungen verfuhr, bis 1779 Delius in Erlangen zeigte, daß bei ihrer Anwendung auch ein schwarzer Niederschlag erfolgen kann, wenn kein Blei zugegen ist. Fourcroy und Hahnemann schlugen 1787 gleichzeitig die Anwendung des mit Schwefelwasserstoff gesättigten Wassers zur Auffindung des Bleies vor; Fourcroy empfahl das reine Schwefelwasserstoffwasser, Hahnemann das angesäuerte, weil es nur das Blei, nicht das etwa im Wein enthaltene Eisen, mit dunkler Farbe niederschlage; zuerst schrieb er vor, die Probeflüssigkeit aus Kalkschwefelleber mit Wasser, Weinstein und etwas Salzsäure, 1795, sie aus Kalkschwefelleber und Weinsäure zu bereiten; die so dargestellten Präparate wurden als Hahnemann'sche Weinproben bezeichnet. Schwefelblei.

Das kohlensaure Bleioxyd war den Alten bekannt. Schon im 4. Jahrhundert vor Chr. beschreibt Theophrast in seiner Schrift περὶ λίθων (über Steine) die Zubereitung des Bleiweißes; man setze Blei der Einwirkung von Essig aus, und kratze nach einiger Zeit die entstehende Substanz ab. Das Abgeschabte reibe und behandle man mit Wasser; das zuletzt sich absetzende sei ψιμύθιον. Dioskorides, Plinius und Vitruv berichten über dieselbe Darstellungsweise, die Ersteren erwähnen aber außerdem noch einer andern, wonach psimmythium oder cerussa auch so entstehe, daß man die Auflösung von Blei in Essig zur Trockne bringe. Es wurde sonach essigsaures Blei mit dem Bleiweiß verwechselt, ebenso wie auch das gebrannte Bleiweiß von dem ungebrannten nicht genau unterschieden worden zu sein scheint. — Bleiweiß wird bei Geber erwähnt, der in seiner Summa perfectionis magisterii sagt: plumbum ponendo super vaporem aceti fit Bleiweiß.

*) Zeller selbst und nach ihm wieder Demachy 1770 machten darauf aufmerksam, daß auch andere Arten Schwefelleber dieselben Dienste thun, wie die aus Auripigment und Kalk bereitete.

Bleiweiß. cerussa; aber in seiner Schrift de investigatione magisterii glaubt er es zu reinigen, indem er es in essigsaures Salz verwandelt (vergl. bei essigsaurem Bleioxyd).

Allen Späteren ist das Bleiweiß gleichfalls bekannt; Basilius Valentinus rieth aber schon, zu chemischen Arbeiten selbst bereitetes anzuwenden, weil das käufliche verfälscht sein könne. Wie schon Theophrastos das Bleiweiß neben den Grünspan gestellt hatte, so galten diese beiden Körper bis gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts für ähnliche Verbindungen. Wie Geber glaubte, das Bleiweiß werde durch Auflösen in Essig und Abdampfen nicht verändert, sondern nur gereinigt, meinte auch Libavius in seiner Alchymia (1595): Scobs Saturni solvitur acri aceto in lacteum liquorem, qui abstracta humiditate relinquit cerussam. N. Lemery behauptete in seinem Cours de chymie (1675), das Bleiweiß eigne sich am besten unter allen Bleipräparaten zur Auflösung in Essigsäure, weil es selbst schon solche Säure enthalte (à cause du vinaigre dont la ceruse est déja empreinte). Noch Macquer scheint 1778 geneigt, das Bleiweiß für eine Verbindung von Essigsäure mit Blei anzusehen. Doch hatte Bergman schon 1774 in seiner Abhandlung de acido aëreo gezeigt, das Bleiweiß sei nur kohlensaures Bleioxyd (calx plumbi aërata).

Chlorblei. Die älteste auf das Chlorblei Bezug habende Beobachtung ist wohl die, welche Dioskorides anführt, daß λιθάργυρος (Silberglätte) mit Steinsalz und warmem Wasser weiß werde. Nach der Entdeckung und Benennung des Hornsilbers wurde das analoge Chlorblei als Hornblei, plumbum corneum, benannt. Hornblei, aus der Lösung des Bleies in Scheidewasser durch Salzwasser gefällt, anstatt Bleiweiß als Farbe anzuwenden, rieth Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi 1656. — Die gelbe Farbe, welche aus Chlorblei und Bleioxyd besteht und jetzt als Cassseler Gelb bekannt ist, wurde schon 1787 in England im Großen dargestellt; Turner, welcher damals ein Patent auf die Abscheidung des Natrons aus Kochsalz durch Bleioxyd nahm, bereitete sie durch Calcination des weißen Rückstandes, der sich hierbei bildet. Daß sich das salzsaure Blei mit einem Ueberschuß von Bleioxyd verbinden könne und dann bei der Calcination gelb werde, zeigte auch Vauquelin 1799.

Salpetersaures Bleioxyd. Das salpetersaure Bleioxyd kommt bereits in des Libavius Alchymia (1595) vor; es heißt hier calx plumbi dulcis. Fit per aquam for-

tem comminuto plumbo affusam vase in aqua frigida locato. Fit instar crystallorum.

Daß eine Legirung aus Zinn und Blei leichtflüssiger ist, als jeder dieser Körper für sich, war schon zu Plinius' Zeit bekannt, wie aus seinen Angaben über das Löthen dieser Metalle hervorgeht (vergl. Seite 131). Ein noch leichtflüssigeres Metallgemisch durch Zusatz von Wismuth darzustellen, versuchte zuerst Newton, wie mehrere seiner Landsleute versichern. Homberg empfahl 1699 eine Legirung aus gleichen Gewichtstheilen Blei, Zinn und Wismuth als besonders leichtflüssig zum Injiciren anatomischer Präparate. Die leichtflüssigste Mischung aus diesen Metallen darzustellen bemühten sich später besonders Valentin Rose der Aeltere und Margraf 1771 und d'Arcet 1775. Leichtflüssiges Metall.

Das Eisen war den Völkern des Alterthums, über welche wir die genauesten Kenntnisse haben, bekannt. Moses erwähnt des Eisens und der Oefen, in welchen dieses Metall geschmolzen wurde, und läßt die Bekanntschaft mit demselben bis vor die Sündfluth zurückgehen, indem er aus jener Zeit Tubalcain als einen Künstler in Erz und Eisen nennt. Bei Homer wird auf die Bearbeitung des Eisens hingewiesen; die Griechen verlegten die erste Bekanntschaft mit dieser Kunst in die fabelhafte Zeit des Prometheus und der Cyklopen; nach Hesiod wurde die Kenntniß des Eisens von Phrygien nach Griechenland durch die Daktyler gebracht, welche zur Zeit des Minos (nach Einigen in dem 15. Jahrhundert vor Chr.) nach Kreta kamen. Aber noch in späterer Zeit war der Gebrauch des Eisens einigen Europa nahe wohnenden Völkern unbekannt; Herodot im 5. Jahrhundert vor Chr. berichtet dies von den Massageten, einem scythischen Volksstamme. Sicher ist, daß früher allgemein zu der Bereitung vieler Geräthschaften, welche jetzt aus Eisen verfertigt werden, Kupferlegirungen angewandt wurden, daß überhaupt die Bearbeitung des Eisens und die Verbreitung des Gebrauchs desselben lange Zeit weit hinter der des Kupfers und seiner Legirungen zurückblieb. Isidorus sagt im 7. Jahrhundert: Ferri usus post alia metalla repertus est. Agricola stellt in seiner Schrift de veteribus et novis metallis die Angaben der Alten über die erste Bear- Eisen.

Eisen. beitung, Schmieden, Schweißen und Gießen, des Eisens zusammen: Fabricam ferrariam invenerunt Cyclopes, qui nobiles aerarii et ferrarii fabri fuerunt; conglutinationem ferri excogitavit Glaucus Chius; ejus fundendi artem Theodorus Samius.

Ueber die Darstellung des Eisens haben uns die Alten keine hinlänglich genaue Angaben hinterlassen, daß sie in Kürze mitgetheilt werden könnten, und zu einer weitläufigen Untersuchung ist hier nicht der Ort. Der Magneteisenstein scheint das Eisenerz gewesen zu sein, aus welchem hauptsächlich das Metall dargestellt wurde.

Reactionen. Nur wenige Anzeigen eines Eisengehaltes waren den Alten bekannt. Plinius sagt, wo Eisen natürlich vorkomme, werde dies leicht an der Farbe der Erde erkannt Daß damals die Verfälschung des Grünspans mit Eisenvitriol durch Galläpfelsaft nachgewiesen wurde, habe ich im II. Theile, Seite 51, erwähnt. Wissenschaftlich angewandt wurde dieses Reagens durch Paracelsus, welcher mittelst desselben Eisen in Mineralwassern nachweisen lehrte. Daß Galläpfel, Eichenlaub, Granatäpfel, Blauholz und andere adstringirende vegetabilische Substanzen die Eigenschaft haben, mit Eisensolution eine schwarze Farbe zu geben, wußte Boyle; in dem zweiten Theil seiner Schrift: The usefullness of experimental philosophy (1671) gab er bereits an, wie man mit reinem Wasser schreiben könne (3 Theile calcinirter Vitriol, 2 Theile Galläpfel und 1 Theil arabisches Gummi sollen gepulvert auf Papier eingerieben werden; die mit reinem Wasser auf solches Papier gezogenen Schriftzüge färben sich sogleich schwarz). Boyle wandte auch den Magnet an, um Eisen nachzuweisen. Derselben Mittel, wie Boyle, bediente sich auch Fr. Hoffmann, um den Eisengehalt gewisser Mineralwasser nachzuweisen; der sich aus ihnen absetzende Ocker wirke nach passender Behandlung im Feuer auf den Magnet, und die Mineralwasser selbst geben frisch, ehe sich das Eisen aus ihnen abgesetzt habe, mit Galläpfeln eine purpurne Farbe, wenn wenig, eine schwarze, wenn viel Eisen darin enthalten sei. — Die Reaction auf Eisen mit Blutlaugensalz führte Marggraf 1751 in die analytische Chemie ein, bei Gelegenheit seiner Untersuchung des Regen- und Schneewassers und verschiedener Berliner Brunnenwasser.

Vorkommen. Hinsichtlich des Vorkommens des Eisens will ich hier noch der Entdeckung desselben in vegetabilischen Substanzen und im Blute erwähnen. Die Nachweisung eines Eisengehaltes war lange Zeit dadurch unsicher

gemacht, daß noch im 17. Jahrhundert ausgezeichnete Chemiker, wie z. B. Becher (vergl. Theil I, Seite 178), das bei der chemischen Behandlung gewisser Substanzen sich zeigende Eisen nicht für ausgeschiedenes, sondern für neu gebildetes hielten. N. Lemery zeigte 1702 vor der Pariser Akademie, daß manche Asche eisenhaltig ist, insofern eine magnetisirte Klinge auf sie einwirkt. Aber so eingewurzelt waren die alten Vorurtheile, daß St. F. Geoffroy noch 1705, als er bei der Verbrennung von Vegetabilien stets eisenhaltige Asche erhielt, an die Möglichkeit glaubte, dieses Eisen sei durch die Verbrennung neu erzeugt. L. Lemery bewies hingegen 1706, dieses Eisen sei nur abgeschiedenes. Geoffroy vertheidigte seine irrige Ansicht 1707; er behauptete, allerdings lasse sich Eisen künstlich erzeugen, denn Thon mit Leinöl getränkt und geglüht enthalte jetzt mehr von diesem Metall, als vor dem Glühen darin gewesen sei. Lemery widerlegte ihn nochmals 1708. — Den Eisengehalt des Blutes wies der Italiener Menghini in den Denkschriften der Akademie zu Bologna 1747 nach. Vorkommen.

Die Brüchigkeit mancher Arten von Schmiedeeisen mußte früh bekannt sein; schon Plinius sagt, das Eisen sei sehr verschiedener Art, je nach dem Einfluß der Erde und des Himmels (der Herkunft). Einiges sei sehr weich, anderes fragile et aerosum. Was das letztere Beiwort ausdrücken soll, ist nicht klar; gewagt dürfte es sein, diesen Ausspruch dahin zu deuten, daß das brüchige Eisen Kupfer enthalte. Basilius Valentinus sagt in dem zweiten Buche seines letzten Testaments, da wo er von dem Eisenerz, aber mit steter Bezugnahme auf das daraus darzustellende Eisen, handelt: »Der Eisenstein nimmt die höchsten Metalla an sich, Gold, Silber, Kupfer, Zinn und Blei, davon er spröd und ohnartig wird, aber Gold und Silber schaden ihm nicht, die machen ihn geschmeidig; welcher nun kupferflößig, oder mit geringen Metalls-Arten vermischt ist, der zerfällt auch leichtlich«. Agricola unterscheidet noch nicht die Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit; er sagt in seiner Schrift de re metallica auch nur, das schlechteste Eisen, welches auf dem Ambos unter dem Hammer wie Glas zerspringe, sei ferrum fragile et aerosum; ihm indeß ist wohl zuzutrauen, daß er das letztere Wort in der bestimmten Bedeutung als kupferhaltig gebrauchte. Auf welchen Beimischungen die Kaltbrüchigkeit und die Rothbrüchigkeit des Eisens beruhen, untersuchte 1751 Brandt; er urtheilte, daß die erstere Eigenschaft auf einer Beimischung von Arsenik, Wismuth oder Spießglanz beruhe, die Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit.

Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit.

letztere auf einem Gehalt an Schwefelsäure. J. C. F. Meyer in Stettin erhielt 1780 aus Gußeisen einen weißen erdartigen Körper; er betrachtete ihn als die Ursache der Kaltbrüchigkeit des aus Sumpferzen geschmolzenen Eisens, und stellte ihn aus solchem Eisen und aus diesen Erzen dar; er fand, daß man jenen Körper zu einem Korne von metallischem Aussehen schmelzen könne, und hielt ihn für ein neues Metall, welches er hydrosiderum oder Wassereisen nannte. Das weiße Pulver aus kaltbrüchigem Eisen, welches nach dem Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefelsäure zurückbleibt, untersuchte 1781 auch Bergman; auch er schmolz es mittelst eines Flußmittels und Kohle zu einem metallischen Korne, und erklärte dieses für ein neues Metall, welches er siderum nannte. Aber schon 1784 berichtigte Meyer seine früheren Angaben dahin, das Wassereisen sei Eisen mit Phosphorsäure verbunden. Gleichzeitig fand dies auch Klaproth. Beide Chemiker bewiesen die Zusammensetzung des Wassereisens durch Synthese, analytisch zeigte sie zuerst Scheele 1785. So wurde erkannt, daß der Phosphor das Eisen kaltbrüchig macht.

Stahl.

In den Schriften der Israeliten findet sich keine Angabe, welche auf Härtung des Eisens durch Ablöschen im Wasser zu beziehen wäre. Bei den Griechen war diese Kunst früh bekannt; Homer sagt, als dem Polyphem das Auge durch Ulysses mit einem glühenden Pfahle ausgebrannt worden sei, habe es gezischt, wie wenn ein Schmied ein großes Beil oder eine Axt in kaltem Wasser ablösche, denn davon erhalte das Eisen seine Härte. Vorzügliche Kunstfertigkeit in der Bearbeitung des Eisens und Stahls schrieben die Alten den Chalybern zu, einer am schwarzen Meere wohnenden Völkerschaft; von diesem Namen soll dem Stahl bei den Griechen und Römern die Benennung χάλυψ, chalybs, beigelegt worden sein.

Ueber die Bereitung des Stahls bei den Alten fehlen genauere Nachrichten; einige unvollständige Angaben deuten darauf hin, daß man durch Umschmelzen des Roheisens ein stahlartiges Eisen gewonnen habe. Damals auch schon herrschte die noch jetzt hin und wieder gehegte Ansicht, Eisen oder schlechter Stahl verwandle sich durch längeres Aufbewahren unter der Erde in guten Stahl, indem der Rost die unedleren Bestandtheile ausziehe.

Plinius drückt sich über das Härten des Stahles so aus, daß man schließen möchte, die verschiedene Härte, welche glühendes Eisen oder Stahl durch das Ablöschen annimmt, habe man als auf der Verschiedenheit des dazu angewandten Wassers beruhend betrachtet; feinere Instrumente, sagt

Plinius noch, pflege man durch Ablöſchen in Oel zu härten, da ſie durch Waſſer zu brüchig und ſpröde würden. (Nucleus ferri excoquitur in fornacibus ad indurandam aciem. — Summa autem differentia in aqua est, cui subinde candens immergitur. Haec alibi atque alibi utilior nobilitavit loca gloria ferri, — — quum ferraria metalla in his locis non sint. — — Tenuiora ferramenta oleo restingui mos est, ne aqua in fragilitatem durentur.) Stahl.

Später hielt man allgemein den Stahl für ein beſonders reines Eiſen. Baſilius Valentinus nennt ihn in ſeinem letzten Teſtament »das härteſte, gereinigſte, geſchmeidigſte Eiſen«. Agricola lehrt in ſeiner Schrift de re metallica Friſchſtahl auf die noch gebräuchliche Art bereiten; auch er hält den Stahl für ein reineres Eiſen, und bezeichnet ihn in ſeiner Schrift de natura fossilium als ein ferrum saepius liquefactum et a recrementis (von den Schlacken) purgatum. Libavius, in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae (1606), vergleicht die Darſtellung des Stahls aus dem Eiſen mit der Bereitung des Cementkupfers durch Eiſen: Ferrum mutatur in aciem fluorum mineralium et exstinctionis adjumento, et in cuprum auxilio chalcanthi. Deutlich ſpricht ſeine Anſicht über die Verwandlung des Eiſens in Stahl N. Lemery in ſeinem Cours de Chymie (1675) aus: Le fer est un métal fort poreux, compose de sel vitriolique, de soulfre et de terre mal liez et digerez ensemble. — On le reduit en acier par le moyen des cornes ou des ongles d'animaux, avec lesquelles on le stratifie et ensuite on le calcine; ces matières contenant beaucoup de sel volatile qui est Alcali, tuent les acides du fer qui tenoient ses pores ouverts, et le rendent plus compacte. Dieſen irrigen Anſichten wollen wir gleich die des Franzoſen Demeſte beifügen, welcher 1779 in ſeinen Lettres sur la chymie etc. behauptete, in dem gemeinen Eiſen ſei Zink enthalten, und auf der Entfernung dieſer Beimiſchung beruhe die Verwandlung des Eiſens in Stahl.

Stahl und die zunächſt auf ihn folgenden Chemiker hatten über den Unterſchied zwiſchen Stahl und Eiſen eine Anſicht, die zwiſchen der früheren und der neueren in der Mitte ſteht. Nach ihnen iſt der Stahl Eiſen im vollkommneren metalliſchen Zuſtande; gemeines Eiſen ſoll noch erdige Theile enthalten, Stahl hingegen mit Phlogiſton geſättigt ſein. Doch findet man nicht angegeben, daß in dem Anfange des 18. Jahrhunderts bereits das vermeintliche Phlogiſton im Stahl ſpecieller als Kohle gedeutet worden ſei.

Stahl. Die eben erwähnte Ansicht theilte auch Reaumur, dessen 1722 zuerst erschienene Schrift: L'art de convertir le fer forgé en acier, mit Recht hochgeschätzt wurde. Reaumur sah zwar ein, daß der Stahl in manchet Beziehung ein Mittelding zwischen Gußeisen und Schmiedeeisen ist, allein er hielt diese Erkenntniß nicht fest, sondern betrachtete das Schmiedeeisen als den Uebergang von Gußeisen zu Stahl bildend; Gußeisen führe noch viele unmetallische, schlackige und schweflige Theile bei sich, Schmiedeeisen sei von diesen freier aber enthalte noch Eisenkalk, Stahl sei völlig metallisches Eisen. Brandt äußerte sich 1751 dahin, der Stahl enthalte mehr brennbare Bestandtheile, als das Schmiedeeisen, was er ziemlich undeutlich so ausdrückt: wenn das eigenthümliche brennbare Wesen des Eisens durch den Zusatz solcher Materien vermehrt werde, die eine ziemlich feuerbeständige Fettigkeit enthalten, so werde Stahl daraus. Besonders wichtig für die Erkenntniß dieses Gegenstandes waren die Versuche Bergman's (1781). Dieser widerlegte die Ansicht, Stahl sei reicher an Phlogiston oder in einem vollkommneren Zustande der Metallicität als Eisen; bei dem Auflösen von Gußeisen, Stahl und Schmiedeeisen gab das erste am wenigsten, der zweite mehr und das dritte am meisten Wasserstoffgas, und indem er die entwickelte Menge dieses Gases als den Maßstab des Phlogistongehaltes betrachtete, schloß er, Stahl enthalte weniger Phlogiston, als Schmiedeeisen; zur Controle dieser Folgerung untersuchte er auch, wieviel Stahl und wieviel Schmiedeeisen nöthig sind, um ein gewisses Gewicht Silber aus seiner schwefelsauren Lösung zu präcipitiren (wie er dadurch den Phlogistongehalt bestimmen zu können glaubte, siehe Theil II, Seite 362, und Theil III, Seite 143), und die Versuche bestätigten seine Ansicht. Dagegen fand er im Gußeisen mehr Graphit, als in dem Stahl, und in diesem mehr, als in dem Schmiedeeisen. Bergman erklärte diesen Graphit nicht geradezu für gewöhnliche Kohle, sondern definirte ihn, wie Scheele (vergl. Theil III, Seite 290) gethan hatte, als eine brennbare Verbindung aus Luftsäure und Phlogiston. Gußeisen geht nach Bergman in Stahl über durch Verminderung seines Gehaltes an Graphit und Vermehrung seines Gehaltes an Phlogiston, Schmiedeeisen umgekehrt.

Aehnlich sprach sich über den Unterschied zwischen Stahl und Schmiedeeisen der Schwede Rinmann 1782 aus; auch er hob hervor, daß Schmiedeeisen bereits eine vollkommen metallische Substanz ist. Dieses muß nach ihm, um zu Stahl zu werden, noch mehr Phlogiston aufnehmen, als

zur vollkommenen Metallicität erforderlich ist; aber er erinnerte ausdrücklich, er verstehe hier unter Phlogiston nicht das gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnete Element, sondern das, was man sonst Plumbago (Graphit oder Reißblei) nenne. Auf seine Untersuchung folgte die von Monge, Vandermonde und Berthollet gemeinschaftlich ausgeführte und in den Memoiren der Pariser Akademie für 1786 publicirte. Nach ihnen enthält das Gußeisen Kohle und Sauerstoff; die verschiedenen Arten von Gußeisen entstehen je nach der verschiedenen Menge beigemischter Kohle; Schmiedeeisen ist das reinste Eisen, hält aber auch noch etwas Kohle und sehr wenig Sauerstoff; Stahl ist durchaus metallisirtes (sauerstofffreies), aber kohlehaltiges Eisen. Bei der Stahlbereitung durch Cämentation durchdringe die Kohle das Eisen. In demselben Jahre kam Guyton de Morveau zu denselben Folgerungen. Kirwan bestritt 1787, daß die Kohle einen so compacten Körper, wie Eisen, bei der Stahlbereitung durchdringen könne, wurde aber durch Monge 1788 widerlegt (vergl. Theil III, Seite 162). Das Schmiedeeisen wurde bald als sauerstofffrei betrachtet (so von Clouet 1799), aber im Gußeisen nahmen Mehrere noch im Anfange dieses Jahrhunderts einen Sauerstoffgehalt an. Stahl.

Indischer Stahl war schon bei den Alten sehr geschätzt; der jetzt als Wooz bezeichnete wurde 1795 bekannt, wo einige Stücke desselben aus Bombay an die Royal Society nach London geschickt wurden; G. Pearson untersuchte ihn damals, aber erst Faraday und Stodart fanden 1819, daß er seine auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an Aluminium verdankt.

So früh auch schon Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff bekannt und angewandt waren, so spät wurden erst die einzelnen Oxydationsstufen dieses Metalls genauer unterschieden und bestimmt. Eisenrost soll bereits von Aeskulap (den man in das 16. Jahrhundert vor Chr. setzt) arzneilich gebraucht worden sein; bei Dioskorides wird außerdem auch *σκωρία σιδήρου* (Hammerschlag?) genannt, als ein ähnliches, aber weniger wirksames Mittel wie der Eisenrost. Auch *αἱματίτης*, Blutstein, wird bei Dioskorides erwähnt; dieser führt noch an, daß man den Blutstein auch durch Brennen (Glühen) des Magnetsteins bereite, und bei dem Magnet erinnert er abermals, daß Einige den geglühten für Blutstein verkaufen. Oxyde des Eisens.

Oxyde des Eisens.

Plinius erwähnt in gleichem Sinne des Eisenrostes, des Hammerschlages (squamae ferri) und des Magnets. Der Magnet selbst wurde nach ihm manchmal auch sideritis, Eisenstein, genannt; als eine Abart des Magnets wird hier der Blutstein angeführt, dabei aber bemerkt, er habe nicht dieselbe Wirkung auf das Eisen, wie der erstere. Deutlich spricht sich Plinius noch aus über die Anziehung des Eisens durch den Magnet, und darüber, daß sich diese anziehende Kraft auf das Eisen übertragen läßt (so z. B. wo er von dem Eisen handelt: De magnete lapide suo loco dicemus, concordiaque quam cum ferro habet. Sola haec materia vires ab eo lapide accipit, retinetque longo tempore, aliud apprehendens ferrum). Auch auf einzelne Beobachtungen über die Anziehung zweier Magnete und über die Abstoßung von (magnetisirtem) Eisen durch den Magnet deutet Plinius hin, aber er berichtet unvollständig und deshalb irrig; als ein Kennzeichen des äthiopischen Magnets betrachtete man es z. B., daß er auch einen anderen Magnet anziehe; als eine besondere Eigenschaft eines gleichfalls in Aethiopien vorkommenden Minerals, Eisen abzustoßen. (Ueber den Ursprung des Namens Magnet vergl. Seite 83; bei Plato und bei Theophrast kommt dieses Mineral auch unter dem Namen des Heraklitischen Steins vor, welcher daher rühren soll, daß der Fundort des Magnets, Magnesia in Lydien, auch Heraklea geheißen habe.)

Rothes oder gelbrothes Eisenoxyd wurde bei den abendländischen Chemikern gewöhnlich als crocus martis bezeichnet; dieser Name kommt in den lateinischen Uebersetzungen von Geber's Schriften vor. Die schwarzen Verbindungen von Eisen mit Sauerstoff wurden seit 1735 als aethiops martis bezeichnet; in diesem Jahre beschrieb unter diesem Namen L. Lemery die Verbindung, welche aus Eisenfeile und Wasser an der Luft entsteht. Nur wenige Angaben über die verschiedenen Methoden, wie der crocus martis dargestellt wurde, will ich hier mittheilen. Basilius Valentinus weist in seinem letzten Testament auf die Bereitung desselben durch Glühen des Metalls hin. Libavius beschreibt in seiner Alchymia viele Darstellungsweisen jenes Präparats; die durch Glühen des Metalls und Schlämmen des gebildeten Oxyds schreibt er dem Albucases zu; unter anderen erwähnt er auch der, eine Auflösung von Eisen in Essig abzudampfen und zu calciniren. Durch Glühen mit Salpeter und Auslaugen lehrte den nach ihm benannten crocus martis Zwelffer 1652 bereiten. — Colcothar oder Colchotar wird bei Basilius Valentinus genannt, in seiner Wieder-

holung von dem großen Stein der uralten Weisen; er erwähnt seiner im Zusammenhang mit der Darstellung der Schwefelsäure, und scheint bereits darunter den Rückstand von der Destillation des Vitriols verstanden zu haben. Oxyde des Eisens.

Lange Zeit unterschied man die verschiedenen Oxydationsstufen des Eisens nicht nach ihrer Zusammensetzung, sondern nach ihrer medicinischen Wirkung. Doch nahmen schon die Anhänger der phlogistischen Theorie an, der Eisenkalk könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Phlogiston verbinden. Scheele zeigte 1777, daß der Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit kaustischem Alkali in lufthaltigem Wasser oder an der Luft zu crocus martis wird, und daß dabei Sauerstoff verschwindet. Lavoisier unterschied in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Eisen in den Pariser Memoiren für 1782 zwei Oxydationsstufen dieses Metalls, den aethiops und den Ocker; als ersterer sei es in der schwefelsauren Lösung enthalten, als letzterer in der mit Salpetersäure in der Wärme bereiteten. Doch waren seine Angaben über den Sauerstoffgehalt der Oxyde sehr schwankend. In dem Anfang dieses Jahrhunderts herrschte große Verschiedenheit in den Ansichten über die Zahl der Oxydationsstufen des Eisens. Berthollet nahm an, es existire deren eine große Menge (vergl. Theil II, Seite 321 f.); Proust nahm deren nur zwei als eigenthümliche an, das Eisenoxyd und das Eisenoxydul, und betrachtete die anderen von verschiedenen Chemikern angenommenen als Verbindungen oder Mengungen der genannten. Proust's Ansicht vertheidigte 1807 Bucholz, während Thénard zu derselben Zeit sich für Berthollet's Meinung erklärte. Gay-Lussac nahm 1811 außer dem Eisenoxyd und dem Eisenoxydul noch Eine intermediäre Verbindung als eine selbstständige an. Die jetzigen Ansichten über diesen Gegenstand befestigte Berzelius.

In Beziehung auf die von Fremy 1840 entdeckte Eisensäure liegen schon aus früherer Zeit Beobachtungen vor, welche auf die Bildung einer intensiv gefärbten Verbindung von Eisen mit Kali gingen, und später lange unberücksichtigt blieben. Stahl bemerkt in seinem Specimen Becherianum (1702): Alcali solvit ferrum, combustione ferri dextra cum nitro; unde sal alcali nitri, causticum remanens, aliquam portionem ferri ita solvit, ut amethystino-purpureo colore limpido, etiam per filtrum secum ducat. Genau hundert Jahre später erschien in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie eine Arbeit von Ekeberg über die Yttererde; dieser Eisensäure.

Eisensäure. Chemiker spricht hier von dem Verhalten des Gadolinits bei dem Glühen mit Kali, und er bemerkt, daß man aus der dabei sich zeigenden Färbung nicht unbedingt nur auf Mangangehalt schließen dürfe. Er sagt: »Als ich eine starke Schmelzung vornahm, bekam die alkalische Auflösung eine dunkelrothe Pontakfarbe. Als ich sie abgoß und in die Wärme stellte, setzte sie einen ziegelrothen Eisenkalk ab«. In einer Note erinnert er zu dem ersten Satz: »die rothe Farbe beruht nicht auf dem Braunstein, denn ich habe gefunden, daß schon das Eisen allein bei seiner Auflösung in kaustischer Lauge die schönste Purpurfarbe geben kann, wenn nehmlich das Rösten vorhergegangen ist«.

Schwefeleisen. Das natürlich vorkommende Schwefeleisen wurde bei den Alten von dem Kupferkies nicht gehörig unterschieden; πυρίτης, pyrites, Feuerstein, scheint den Eisenkies wie den Kupferkies bedeutet zu haben. Dioskorides sagt: πυρίτης εἶδός ἐστι λίθου, ἀφ' οὗ χαλκὸς μεταλλεύεται· ληπτέον μέντοι τὸν χαλκοειδῆ, εὐχερῶς δὲ σπινθῆρας ἀφιέντα (der Pyrites ist eine Art Stein, aus welcher Erz [Kupfer] dargestellt wird; zu nehmen ist der wie Erz aussehende, und welcher leicht Funken giebt). Hier gehen einzelne Angaben bestimmt auf Kupferkies, welcher doch viel sparsamer Funken giebt, als der Eisenkies. Uebrigens wurde nach Dioskorides der Pyrites mit Honig gebrannt arzneilich angewandt. Plinius unterscheidet schon mehrere Arten von Pyrites; nach ihm nennen Einige die Steinart, aus welcher Mühlsteine verfertigt werden, Pyrites, weil sie viel Feuer gebe; ein anderes Mineral dieses Namens sei dem Erz ähnlich, und nun wird des Dioskorides Bericht über den Pyrites mitgetheilt; endlich gebe es nach Einigen eine dritte Art Pyrites, welche vorzüglich leicht Feuer gebe und am schwersten sei; diese diente vorzüglich zum Feuerschlagen. — Noch Agricola unterschied Eisen- und Kupferkies nur als Varietäten Eines Minerals, doch auch in Rücksicht auf die Producte, die man daraus erhalten kann (Kupfer oder Eisenvitriol); nach dem erklärenden Register zu seinen metallurgischen Schriften ist: »Pyrites, Kis; pyrites argenteo colore, Wasser oder weißer Kis; pyrites aureo colore, geel Kis oder Kupferkis; pyrites atramenti sutorii parens, Atramentstein«.

Schwefelsaures Eisenoxydul. Den Eisenvitriol scheinen die Alten nicht im reineren Zustande gekannt zu haben; doch bestand wohl zum größten Theil aus ihm, was die Römer atramentum sutorium nannten (vergl. Theil II, Seite 51), aber es wurde

dieses von dem Kupfervitriol nicht unterschieden. Außerdem wurden eisenvitriolhaltige und alaunhaltige Salze mit einander verwechselt (vergl. a. a. O. und Seite 56 ff. in diesem Theil). Nach Plinius hatte das atramentum sutorium eine bläuliche Farbe; dieses wurde aus natürlich vorkommenden Wassern durch Abdampfen erhalten; man stellte auch künstliches dar, von blasserer Farbe, welches man für weniger wirksam hielt. Das atramentum sutorium wurde in der Arzneikunde und zum Schwärzen des Leders angewanot (vergl. bei Kupfervitriol). Schwefelsaures Eisenoxydul.

Geber scheint den Eisenvitriol gekannt zu haben; wenigstens schreibt er zu der Bereitung des Aetzsublimats vor, vitriolum rubificatum, wie es in der späteren lateinischen Uebersetzung heißt, zu nehmen, was wohl nur als gerösteter Eisenvitriol gedeutet werden kann. Mit Bestimmtheit erwähnt des grünen Vitriols zuerst Albertus Magnus (vergl. Theil III, Seite 63), aber über die Art der Darstellung desselben ist auch aus jener Zeit Nichts bekannt. Basilius Valentinus lehrt in seiner Traktat von natürlichen und übernatürlichen Dingen grünen Vitriol darstellen: »Nimm oleum vitrioli, solvir darin martem; mache einen Vitriol daraus«; in dem vierten Buch seines letzten Testaments giebt er eine gleiche Vorschrift, und schreibt vor, den Eisenvitriol durch Rösten in ein rothes Pulver zu verwandeln. Schwefeleisen und daraus Vitriol zu bereiten lehrt er in seinen Schlußreden: »Limaturam martis und Sulphur ana, calcinirs im Ziegelofen bis es Purpurfarbe werde, darauf geuß destillirtes Wasser, so extrahirt es ein schön grün Wasser; das zeuch ab ad tertias, laß schießen, so hast du einen künstlichen Vitriol«.

Agricola spricht in seiner Schrift de re metallica von Pyrites, der durch Verwittern Eisenvitriol gebe, und von solchem, der erst geröstet werde, damit er dann zu Vitriol verwittere; die letztere Bereitungsart vergleicht er mit der des Alauns: pyritae atramentosi, qui in numero mistorum sunt, ut aluminosi urantur, aquis diluantur, dilutum coquatur in cortinis plumbeis donec densetur in atramentum sutorium. In seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum sagt er ausdrücklich, hellgrüner Vitriol entstehe aus Eisenkies (atramentum sutorium subviride nascitur e pyrite pallido).

Die Reinheit des Eisenvitriols zu prüfen, lehrte N. Lemery 1675 in seinem Cours de chymie: Pour faire l'esprit de vitriol. il faut prendre un vitriol vert d'Angleterre, lequel étant frotté sur le fer, ne le fait

Schwefelſaures Eiſenoxydul.

point changer de couleur, ce que montre qu'il ne participe point du cuivre. Um kupferhaltigen Eiſenvitriol von dieſer Verunreinigung zu befreien, ſchrieb Vigani in ſeiner Medulla chymiae 1683 vor, den unreinen Vitriol mit metalliſchem Eiſen ſo lange in Berührung zu laſſen, bis alles Kupfer ausgefällt iſt.

Daß Schwefel und Eiſenfeile in Berührung mit Waſſer ſich ſtark erhitzen, wurde durch N. Lemery 1700 bekannt, welcher damit kleine Vulcane nachbildete. Daß ein Gemenge von Schwefel und Eiſen bei dem Verwittern Eiſenvitriol giebt, beobachtete Lefevre 1730.

Darüber, auf was die Umwandlung des verwitternden Eiſenkieſes in Eiſenvitriol beruht, wurden ſehr verſchiedene Anſichten ausgeſprochen. Mayow meinte in ſeinem Traktat de sal-nitro etc. (1669), der spiritus nitro-aëreus trete aus der Luft an den Schwefel des Kieſes und verwandle ihn in Säure, welche ſich mit dem Metall zu Vitriol verbinde: Vitriola e lapide, seu potius gleba salino-sulphurea, quam vulgo marchasitam vocant, conficiuntur; e qua igni commissa flores sulphuris vulgaris copia satis ampla eliciuntur; postquam autem gleba ea aëri, astrisque pluviis aliquandiu exposita est, et dein, prout ejus fert natura, sponte sua fermentata est, eadem vitriolo ubertim impraegnabitur. Nimirum spiritus nitro-aëreus cum sulphure metallico marchasitarum istarum effervescens, partem earum fixiorem in liquorem acidum convertit, qui mox ab ortu suo particulas metallicas lapidis dicti adoritur evocatque, tandemque cum iis in vitriolum coalescit. Henckel hingegen glaubte in ſeiner Pyritologia (1725), die Luft liefere dem Kies ſalzige oder ſaure Theile, durch welche er zu Vitriol werde. Brandt meinte in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1741, der geröſtete oder verwitternde Eiſenkies ziehe aus der Luft nur Feuchtigkeit an, um zu Vitriol zu werden. Lavoiſier zeigte in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1777, daß der Schwefelkies bei dem Verwittern Sauerſtoffgas abſorbirt, und erklärte hieraus die Bildung des Vitriols den antiphlogiſtiſchen Grundſätzen gemäß. Dieſe Anſicht wurde zwar von den Gegnern Lavoiſiers beſtritten (wie denn z. B. Scopoli 1783 dagegen einwandte, die Luft in den Schemnitzer Gruben, wo ſtets viele Kieſe verwittern, ſei ſehr gut zum Athmen, und zeige in keiner Weiſe Mangel an Sauerſtoff; es ſei anzunehmen, in den Kieſen ſei nicht ſo viel Phlogiſton enthalten, daß alle darin befindliche Schwefelſäure zu Schwefel gemacht ſei; die freie Schwefelſäure ziehe Feuch-

tigkeit aus der Luft an, und nur auf dem Zutreten von Wasser zum Kies beruhe die Vitriolbildung), aber mit der Anerkennung der übrigen antiphlogistischen Lehren gleichfalls allgemein angenommen. Schwefelsaures Eisenoxydul.

Daß sich eine Auflösung von Eisenvitriol an der Luft trübt, erklärte bereits Bergman als auf der Einwirkung des Sauerstoffgases (der reinen Luft) beruhend; das Eisen in der Lösung werde dadurch stärker verkalkt, und da es in diesem Zustande mehr Säure zur Lösung nöthig habe, als vorhanden sei, falle es nieder (Eisenvitriollösung bleibe klar, nisi menstruum sorbuerit aërem purum, qui phlogiston fortissime attrahit, ideoque hujus portionem basi vitrioli eripit; sed haec calcinata jam plus quam antea requirit acidi, ut suspensa haereat, quod si non additur, ferrum sub ochrae facie necessario decidit, sagt er in seiner Dissertatio de analysi aquarum 1778).

Wässeriges Eisenchlorid kannte Glauber; in seinen novis furnis philosophicis (1648) lehrt er oleum martis bereiten; man soll Eisen in Salzsäure lösen und in einem Kolben abdampfen; »in fundo bleibt eine blutrothe massa, welche so hitzig als ein Fewer auf der Zunge ist. — — Sie muß vor der Luft wohl bewahrt werden, sonst fleußt es in ein geel oleum. — — Wenn man solche rothe massam, ehe sie in ein oleum zerflossen, in ein oleum arenae vel silicum« (kieselsaures Kali) »leget, so wächst in einer oder zwei Stunden ein Baum daraus mit Wurzeln, Stamm, vielen Aesten und Zweigen, wunderbarlich anzusehen«. Diese Vegetation wurde Glauber's Eisenbaum genannt; als Lemery's Eisenbaum wurde der Niederschlag bezeichnet, den fixes Alkali in salpetersaurer Eisenlösung hervorbringt, und an welchem L. Lemery 1706 dendritische Structur wahrnahm. — Boyle's Experimenta et observationes physicae (1690) enthalten die Wahrnehmung, daß sich aus einer Auflösung von Eisen in Salzsäure Krystalle bilden können, welche in Weingeist löslich sind. Chloreisen

Die Auflösung des Eisenchlorids in Weingeist bildete während des vorigen Jahrhunderts ein Geheimmittel, welches großes Aufsehen machte und dessen Bereitung viele Chemiker suchten. Der russische General Bestuscheff-Rumin, geleitet durch das Studium des Basilius Valentinus und anderer Alchemisten, stellte jenes Heilmittel um 1725 zuerst dar, welches nach ihm als Bestuscheff'sche Nerventinctur benannt wurde; durch einen Gehülfen von ihm wurde die Bereitung an einen französischen Officier, Lamotte,

Chloreisen. verrathen, nach welchem die Arznei auch Lamotte's Goldtropfen genannt wurde. Allgemein wurde sie für ein Goldpräparat gehalten, und ihre Bereitung blieb das Geheimniß Weniger bis zu 1780, wo die russische Regierung den Darstellungsproceß von den letzten damit vertrauten Personen kaufte und 1781 bekannt machte. Hiernach sollte Schwefelkies und Aetzsublimat mit einander erhitzt, das entstehende Eisenchlorid durch mühsame Operationen isolirt und in höchst rectificirtem Franzbranntwein aufgelöst werden. Klaproth erkannte sogleich, daß es der langwierigen Verfahrungsweisen zur Darstellung dieser Arznei nicht bedürfe, und lehrte sie 1782 auf die später stets gebräuchliche einfachere Art bereiten.

Eisensalmiak. Eisenchloridhaltigen Salmiak kannte wahrscheinlich Basilius Valentinus, welcher in seinen Schlußreden sagt: »Man sublimirt auch den calcinirten rothen Vitriol und Salmiac, so wird ein Sublimat, der solvirt sich in Oehl« (ist zerfließlich).

Kobalt. Früheres Bedeutung dieses Wortes. Der Name Kobolt oder Kobalt war bereits gegen das Ende des 15. Jahrhunderts in der bergmännischen und mineralogischen Sprache gebräuchlich; bei Basilius Valentinus kommt er vor. In der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts findet sich jenes Wort bei Paracelsus und Agricola gebraucht; damals schon hatte es die zwei Bedeutungen, die jetzt durch Kobolt oder Kobalt ausgedrückt werden; man verstand darunter eine Art von Berggeistern und eine Art von Mineralien. Agricola sagt in seiner Schrift de animantibus subterraneis, wo er von den Dämonen handelt und nach Besprechung der grausamen und schädlichen: Sunt deinde mites, quos Germanorum alii, ut etiam Graeci, vocant Cobalos, quod hominum sunt imitatores. — Zur Bezeichnung eines Minerals braucht schon Basilius Valentinus das Wort Kobalt, aber ohne nähere Erklärung; er stellt den darunter verstandenen Körper mit dem Zink und dem Wismuth zusammen (eine dahin bezügliche Stelle habe ich schon oben, Seite 116, mitgetheilt); in dem zweiten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Vor Gottes Thron stehen die sieben Ertz-Engel, nach ihnen die sieben Planeten, ☉, ☾, und Sternen, mit den sieben Metallen-Gebürgen von ihrer Eigenschaft, als Gold, Silber, Kupffer, Eisen, Zinn, Bley, Queckſilber, darnach Vitriol, Antimonium, Schwefel, Wißmuth, Kobolt, Allaun, Saltz, samt allen andern Bergge-

wächſen«. Was Agricola als Mineralog Kobalt nennt, rechnet er im Allgemeinen zu dem Galmei. In ſeiner Schrift de re metallica wollte Agricola jedes unter den Bergleuten gebräuchliche Wort lateiniſch ausdrücken; zum beſſeren Verſtändniß ſeiner Arbeit ſtellte er ſelbſt die von ihm angewandten lateiniſchen Ausdrücke und die deutſchen bergmänniſchen Bezeichnungen in beſonderen Regiſtern zuſammen. Hier werden auch die verſchiedenen Arten cadmia unterſchieden: »Cadmia fossilis oder lapis calaminaris, Galmei; cadmia metallica, Kobelt; cadmia fornacum, Ofenbruch«. An einer andern Stelle erläutert er: »mistura cujus dimidia pars ex aere et argento constat, kobelt«, und gleich darauf: »liquor candidus primo e fornace defluens cum Goselariae excoquitur pyrites, kobelt«. Auch im Bermannus ſtellt er den Kobalt mit der Cadmia zuſammen: Hoc genus metallici cobaltum vocant, Graeci vero cadmiam; und an einem andern Orte derſelben Schrift ſagt er, nachdem er von dem Eiſenkies gehandelt hat: Sed est praeterea aliud genus ferrei quasi interdum coloris, cobaltum nostri vocant, Graeci cadmiam, non multum differens a pyrite. Deutlicher beſchreibt er hier das Mineral nicht; ebenſowenig läßt ſich mit Sicherheit erkennen, was Paracelſus unter Kobalt verſtand. Dieſer ſagt in ſeinem erſten Traktat von Mineralien: »Es wird ein Metall aus den Koboleten, derſelbig Metall läßt ſich gießen, fleußt wie der Zink, hat ein beſondere ſchwarze farb, über blei und eiſen, gar mit kein glanz oder metalliſcher ſchein, leßt ſich ſchlahen, hemmern, doch nicht ſo viel, daß er möchte zu etwas gebraucht werden«.

Kobalt. Frühere Bedeutung dieſes Wortes.

Seit jener Zeit kommt das Wort Kobalt in mineralogiſchen Schriften häufiger vor. Der Begriff, welchen man damit verband, war lange ſehr unbeſtimmt; man ſcheint allgemein damit Mineralien bezeichnet zu haben, aus welchen man ungeachtet ihres metalliſchen Anſehens kein damals nutzbares Metall gewinnen konnte, und Kobalt bedeutete alſo, ähnlich wie Blende (vergl. Seite 123), täuſchendes Erz. Später belegte man mit dieſem Namen diejenigen Erze, welche das Glas blau färben, und in ihnen erkannte man endlich einen beſonderen metalliſchen Grundſtoff.

Klaproth fand in antikem blauen Glaſe kein Kobalt, aber H. Davy wies es in ſolchem nach, und auch in blauer Farbe, die aus dem Alterthume herſtammte, wurde es aufgefunden. Hiernach ſcheint ſchon in früher Zeit bekannt geweſen zu ſein, daß gewiſſe Erze das Glas blau färben, aber jeden-

Färbung des Glaſes mit Kobalt. Zaffer.

Färbung des Glases mit Kobalt. Zaffer.

falls war diese Kenntniß sehr beschränkt und unsicher, denn keiner der Alten erwähnt dieser blauen Färbung des Glases durch einen eigenthümlichen Stoff, und die meisten alten blauen Gläser sind auch durch Kupferoxyd und nicht durch Kobalt gefärbt. — Die besondere Wirkung der Kobalterze auf Glas wurde mit Bestimmtheit erst in der ersten Hälfte des 16. Jahrhunderts entdeckt, und zwar soll dies durch einen Glasmacher Christoph Schürer im Erzgebirge geschehen sein. Das von diesem erhaltene blaue Glas wurde zuerst von Töpfern benutzt; bald ging es als Handelswaare bis Holland, und hier verfertigte man dann auch solches, und daraus gemahlene blaue Farbe, zu deren Bereitung gerösteter Kobalt aus Sachsen bezogen wurde.

Dieses geröstete und mit Sand gemengte Kobalterz wurde bald mit verschiedenen Namen bezeichnet. Wegen seiner Anwendung zur Bereitung blauen Glases mag man es Sapphir genannt haben, und daraus scheint Zaffer, Safflor und selbst Safran geworden zu sein. Diese Erklärung ist mir wahrscheinlicher, als die unten mitzutheilende des Libavius, wonach umgekehrt Zaffer aus Safran durch verdorbene Aussprache entstanden sein soll. Das Erz, welches durch Rösten zu Zaffer wird, wurde indeß damals nicht Kobalt, sondern, weil der Speiskobalt im Erzgebirge meist von Wismuth begleitet ist, Wismutherz genannt, und wenn der Wismuth durch Aussaigern getrennt war, hieß das Zurückbleibende Wismuthgraupen. Darauf bezieht sich des Agricola Angabe in seiner (1529 zuerst erschienenen) Schrift Bermannus, wo er von dem Wismuth spricht: Torrere idem solent, atque ex ejus potiore parte metallum, e viliori pigmenti quoddam genus non contemnendum conficiunt. — Biringuccio in seiner Pirotechnia (1540) erwähnt bereits der Zaffera und ihrer Anwendung, um Glas blau zu färben, aber er wußte ebensowenig, als Cardanus, Cäsalpinus, Porta und viele Andere bis gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, was diese Handelswaare eigentlich sei; selbst Libavius wußte es 1595 noch nicht, denn sonst hätte er sich wohl in seiner zu jener Zeit erschienenen Alchymia, wo er von der Nachahmung des Sapphirs spricht, nicht in der Art auf Porta bezogen, daß er nur sagt: Porta quandam Zapharam habet et vitrum; est terra quaedam coeruleo colore tingens vitrum. Doch hatte schon Agricola in dem worterklärenden Register zu seiner (1546 zuerst erschienenen) Schrift de re metallica darüber Aufklärung gegegeben, indem er sagte: »Recrementum plumbi cinerei« (Wis-

muthſchlacke), »Zaffera, ſo blaw ferbet«; auch Matthesius hatte es in einer 1559 gehaltenen und 1578 veröffentlichten Predigt angedeutet, indem er vom Wismuth ſagt: »Am meiſten braucht man es zu Farben, denn man brennt eine ſchöne blawe Farbe aus Wismuthgraupen, — — ſolche nennen die Töpfer Saffranfarbe«; und Libavius ſelbſt ſagt in dem 1606 erſchienenen erſten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae: Recrementa (bismuthi) croceo colore placentia tinctoribus pictoribusque inserviunt, alicubi etiam reverberii furno exercitata in Lazurium figulorum vitrariorumque et similium transmutantur, titulo Zapharae (fors ex Germanorum safran, quo crocum indigetant) prostans. Genauere Angaben über die Bereitung der Zaffer machte Kunkel in ſeiner Glasmacherkunſt 1679. — Schmalte, mit Kobalt blau gefärbtes und fein gemahlnes Glas, heißt eigentlich smaltum, wie einige Schriftſteller des Mittelalters das deutſche Wort Schmelzglas lateiniſch ausdrückten.

Färbung des Glaſes mit Kobalt. Zaffer.

Daß die blaufärbende Wirkung der Erze, die man zur Bereitung der Zaffer anwendet, auf dem Gehalt an einem eigenthümlichen Metall beruht, behauptete zuerſt Brandt *). In ſeiner Abhandlung über die Halbmetalle, welche ſich in den Schriften der Upſaler Akademie für 1735 findet, nennt er zuerſt auch den Kobaltkönig als dahin gehörig. Auf das gemeinſame Vorkommen des Wismuths und der Kobalterze Bezug nehmend, bemerkt er, man verwechſele meiſt beide mit einander, aber der metalliſche Antheil der Kobalterze ſei kein Wismuth; es ſei in den erſteren ein eigenthümliches Halbmetall enthalten, welches ſich mit Wismuth nicht legire und bei weitem ſtrengflüſſiger ſei; reines Wismuth könne dem Glaſe keine blaue Farbe geben, ſondern dies ſei dem Kobalt eigen; die Löſung des Wismuths in Scheidewaſſer oder Königswaſſer werde ſchon durch reines Waſſer weiß gefällt, während dies bei Kobaltſolution nicht der Fall ſei, mit welcher fixes Laugenſalz einen nach dem Ausſüßen dunklen, flüchtiges Laugenſalz einen rothen Niederſchlag gebe. In einer Abhandlung in den Schriften derſelben Akademie für 1742 beſchrieb Brandt eine neue Art des Vorkommens von

Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls.

*) Georg Brandt war 1694 in der ſchwediſchen Provinz Weſtmanland geboren; er ſtudirte zu Upſala Chemie und Mineralogie, machte mehrere mineralogiſche Reiſen und wurde dann zum Vorſteher des chemiſchen Laboratoriums zu Stockholm und zum Bergrath ernannt. Er ſtarb 1768.

Erkenntniß des Kobalts als eines eigenthümlichen Metalls.

Kobalt; bisher hatte man dasselbe immer in Begleitung von Arsenik angetroffen, Brandt zeigte jetzt, daß es auch arsenikfrei (als Kobaltkies) vorkomme. Er bestätigte die große Strengflüssigkeit des Kobaltmetalls, dessen Magnetismus er bereits behauptete. Er widerlegte die Ansicht, daß die blaue Färbung der Schmalte auf der Wirkung von Eisen und Arsenik beruhe. — Doch leitete noch J. F. Henckel *) in seinen »kleinen mineralogischen und chymischen Schriften« (1744) die färbende Eigenschaft der Kobalterze von ihrem Eisengehalt ab, und Lehmann in seiner Cadmiologia (1761—1776) handelte weitläufig von dem Farbenkobalt, ohne in ihm ein eigenthümliches Metall als wesentlichsten Bestandtheil anzuerkennen; ja noch 1783 glaubten viele an die Wahrheit einer damals publicirten Nachricht, zu Wien habe man die Darstellung von Kobalt aus Eisen und Arsenik entdeckt, und bereite damit Schmalte. — Die Eigenthümlichkeit des Kobaltmetalls bestätigte Bergman 1780; nach ihm arbeiteten über dasselbe und seine Verbindungen vorzüglich Tassaert (1798), Bucholz (1799), Richter (1800), Thénard (1802), Proust (1806) und mehrere andere Chemiker, mit sehr verschiedenen Resultaten, namentlich in Bezug auf die Zahl der Verbindungen zwischen Kobalt und Sauerstoff. Die bestimmtere Festsetzung der Oxydationsstufen dieses Metalls gehört der neueren Zeit an.

Kobaltsäure.

Auch die Beobachtungen, welche auf die Existenz einer Kobaltsäure schließen ließen, können hier nicht besprochen werden; wohl aber ist anzuführen, daß Brugnatelli 1798 die Existenz einer besonderen Kobaltsäure

---

*) Johann Friedrich Henckel, geboren 1679, lebte als Arzt zu Freiberg in Sachsen, widmete sich hauptsächlich der Mineralogie, Metallurgie und Chemie, und wurde berühmt darin. König August II. von Polen ernannte ihn zum Bergrath. Er starb zu Freiberg 1744. Von seinen Schriften sind hier zu nennen: »Pyritologia oder Kießhistorie« (1725); »Flora saturnizans, die Verwandschaft des Pflanzen- mit dem Mineralreich« (1722); »Kleine mineralogische und chymische Schriften« (1744). Diese wurden zusammen in das Französische übersetzt (Oeuvres de Mr. Henckel, traduits de l'Allemand; 1760). Seine Abhandlung de appropriatione (vergl. Theil II, Seite 305) erschien 1727. Noch hat man von ihm mehrere kleinere Werke über sächsische Mineralwasser, und mehrere Abhandlungen in den Schriften der deutschen Naturforscher. Nach seinem Tode wurde der von ihm hinterlassene »Unterricht in der Mineralogie« (1747) herausgegeben, und noch später seine Correspondenz: »Mineralogische, chymische und alchymistische Briefe« (2 Theile; 1792—1794).

in der Zaffer behauptete, und daß Darracq, Gehlen und Bucholz erkannten, die vermeintliche Kobaltsäure sei nur Arsenikſäure.

Sympathetiſche Dinte.

Die Kobalterze waren den früheren Chemikern deswegen auch interessant, weil sich aus ihnen sympathetische Dinten bereiten lassen; über die letzteren wollen wir hier einige genauere Angaben zusammenstellen.

Unter sympathetischer Dinte verstand man jede Feuchtigkeit, mit der sich unsichtbare Schriftzüge ziehen lassen, die nach Belieben durch chemische Kunstgriffe gefärbt gezeigt werden können. Das älteste Kunststück dieser Art beruht auf der Schwärzung von Schriftzügen, die mit essigsaurem Blei gemacht sind, durch ein Decoct von Auripigment mit Kalk; es ist bereits (Seite 134 f.) angeführt worden, daß dasselbe zuerst 1653 durch Borel veröffentlicht wurde Die beiden hier angewandten Flüssigkeiten wurden zuerst aquae magneticae e longinquo agentes genannt, später sympathetische Dinten. Man giebt an, dieser letztere Ausdruck sei durch le Mort eingeführt worden, weil in einer Sammlung chemischer Vorschriften, die 1684 als Collectanea chymica Leydensia erschienen, auch atramentum sympatheticum nach le Mort zu machen gelehrt wird. Aber schon in der Ausgabe von 1681 des Cours de chymie von N. Lemery werden die beiden genannten Flüssigkeiten als encres appellées sympathiques beschrieben (und die Wirkung als auf einer Präcipitation und Reduction des Bleies beruhend erklärt).

Allmälig wurden noch andere sympathetische Dinten bekannt, wie denn z. B. Homberg in einem vor der Pariser Akademie 1698 über diesen Gegenstand gehaltenen Vortrag außer Bleiessig und Schwefelleber auch Gold- und Zinnsolution, Spießglanzlösung und antimonialische Schwefelleber, und geistige Rosentinctur und verdünnte Vitriolsäure als sympathetische Dinten anführte. Der aus dem Kobalt entstehenden, die durch Erwärmung sichtbar werden oder die Farbe verändern, geschieht zuerst Erwähnung in der schon einmal (Seite 88) angeführten alchemistischen Schrift: »Schlüssel zu dem Cabinet der geheimen Schatzkammer der Natur« von D. I. W., dessen Verfasser der Gothaische Leibarzt Jacob Waitz gewesen sein soll. Hierin wird angegeben, wenn man die (kobalthaltige) Wismuthminer mit Salmiak sublimire und den Rückstand mit destillirtem Essig auskoche, so erhalte man nach der Abdunstung ein Salz, das in der Wärme grasgrün, bei dem Erkalten aber himmelblau, violett und endlich rosenfarben werde. Koche man

Sympathetische Dinte.

das Wismutherz mit destillirtem Essig, etwas Salz, Salpeter und Alaun, so lange bis der Essig rosenfarben werde, und dunste man dann gelinde bis zur Saftconsistenz ein, so sehe das Präparat in der Wärme grasgrün aus, und gehe bei dem Erkalten durch himmelblau und violett in die Rosenfarbe über. Neues Erwärmen bringe dieselbe Aufeinanderfolge der Farben hervor. Auch wenn man das Erz in Scheidewasser löse, Kochsalz zur Solution setze und zur Trockne abdunste, oder wenn man das Erz mit Glaubersalz schmelze, den Rückstand mit Salzsäure ausziehe und zur Trockne bringe, erhalte man ein Salz, das in der Kälte rosenfarben, in der Wärme grün sei.

Diese Versuche wurden wenig beachtet und die angezeigten Farbenveränderungen erst allgemeiner bekannt, als Hellot in den Pariser Memoiren für 1737 die Eigenschaften der Kobaltsolution als einer neuen sympathetischen Dinte beschrieb. Er wurde dadurch zur Untersuchung veranlaßt, daß 1736 ein Künstler aus Stolberg in Paris ein Salz zeigte, das in der Kälte roth, in der Wärme blau war, und das er aus einer minera marchasitae von Schneeberg, die zur Schmaltebereitung diene, gezogen haben wollte. Hellot bearbeitete viele Erze, um dieses Salz zu erhalten; er fand, daß die Lösung in Salpetersäure nur dann Schriftzüge giebt, welche in der Wärme grün werden, wenn man ein salzsaures Salz, das seine Säure leicht abgiebt, zugesetzt hat, und daß die Lösung in Salzsäure dieselbe Eigenschaft hat. Er bemerkte, der Theil des Kobalterzes gebe wohl der sympathetischen Dinte die Farbe, welcher auch das Glas bei der Schmaltebereitung blau färbe, allein er behauptete auch, man erhalte diese Dinte besser aus wißmuthhaltigen Kobalterzen, als aus reinen.

Nach dem Bekanntwerden von Hellot's Arbeit wurde in Deutschland (noch 1737) angekündigt, schon vor sechs Jahren habe Professor Teichmeyer zu Jena diese sympathetische Dinte gekannt und in seinen Vorlesungen gezeigt. — Ob die Entdeckung derselben schon früher von einem Franzosen in Anspruch genommen wurde, oder ob folgende Note, welche sich in der Sammlung von Fr. Hoffmann's Schriften unter seiner, 1732 erschienenen, Dissertatio de acido vitrioli vinoso findet, erst später zugesetzt wurde, kann ich nicht entscheiden. In der Dissertation selbst steht, der Aether sei auch dienlich ad extractionem variegati et mutabilis ex minera wismuthi parati coloris (des salzsauren Kobalts?); die Anmerkung dazu lautet: Hoc sal ex minera wismuthi paratum jam per aliquot lustra laboratoriis germanis innotuit, unde ejus inventionem externi (prout

nonnullis ipsorum solenne est) nullo jure sibi vindicare poterunt; dann wird richtig angegeben, das Salz sei schwach röthlich und werde bei jedesmaligem Erhitzen grün. — Uebrigens hielt man stets noch den Wismuth für mitwirkend an der Entstehung der Färbung; Pott sagt 1739 in seiner Collectio observationum chymicarum, aus der minera bismuthi werde die sympathetische Dinte erhalten. 1744 zeigte der würtembergische Leibarzt Joh. Albr. Gesner in seiner historia cadmiae fossilis metallicae sive cobalti, daß nicht der Wismuth, sondern nur der Kobalt diese Dinte gebe.

Nickel. Frühere Bedeutung dieses Wortes.

Die am frühesten bekannte Verbindung des Nickels war der Kupfernickel, dessen zuerst von Hiärne 1694 erwähnt wird. Seiner Farbe wegen wurde dieses Mineral zuerst für ein Kupfererz gehalten, und die Vergeblichkeit der Bemühungen, aus ihm dieses Metall zu gewinnen, ließ ihm den Namen beilegen (Nickel wird in der niederen Sprache einiger Gegenden Deutschlands als Schimpfwort gebraucht). Doch erhielt sich bei vielen Metallurgen und Mineralogen die Ansicht, der Kupfernickel sei eine Kupferverbindung. Dies glaubte z. B. J. H. Link in einer Abhandlung über den Kobalt in den Philosophical Transactions für 1726 (er hielt den Kupfernickel für Kobalterz, dem Kupfer beigemischt sei, wie man aus der grünen Farbe der salpetersauren Lösung ersehen könne), Cramer in seinen Elementis artis docimasticae (1739), Henckel, der das fragliche Mineral jedoch lieber zu den Kobalterzen rechnen wollte, und mehrere Andere, namentlich Linné (welcher es für Kupfer, das durch Arsenik vererzt sei, hielt). Wallerius bezeichnete den Kupfernickel als kupferrothes Kobalterz, das aus Kobalt, Eisen und Arsenik bestehe.

Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls.

In den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1751 gab Cronstedt die Untersuchung einer Erzart von den Kobaltgruben in Helsingland. Es verwittere diese an der Luft mit grünem Beschlag, woraus man einen eben so gefärbten Vitriol in langen Krystallen erhalten könne. Dieser Vitriol lasse beim Erhitzen einen grauen Kolkothar, aus welchem man ein gelbliches, im Bruche weißes, hartes und sprödes Metall gewinnen könne. Der metallische Antheil des Vitriols gebe mit Borax ein braunes Glas. Das Erz enthalte Eisen und Kobalt, aber außerdem ein neues Halbmetall, dessen

Erkenntniß des Nickels als eines eigenthümlichen Metalls.

Auflösung in Scheidewasser mit fixem Alkali einen weißlich grünen Niederschlag gebe, welcher kein Kupfer enthalte. — In den Abhandlungen derselben Akademie für 1754 theilte Cronstedt weiter mit, das neue Halbmetall komme am reichlichsten in dem Kupfernickel vor, in Beziehung auf welches Mineral er das Metall selbst Nickel nennen wolle. In dem Kupfernickel von Freiberg fand er Arsenik, Nickel, Schwefel und Eisen. Er zeigte auch, daß die sogenannte Speise, welche bei der Schmaltebereitung sich an dem Boden der Hafen absetzt, größtentheils aus Nickel bestehe, mit Kobalt, Eisen, Schwefel und Arsenik vereinigt, und daß sie keineswegs, wie man damals sich technisch ausgedrückt habe, ein verbrannter Kobalt sei, der seine Seele verloren habe. Nickel verbinde sich leicht mit Schwefel; selbst der Nickelkalk vereinige sich damit; die Verbindung sei gelb und werde durch Erhitzen in einen Kalk verwandelt. Kupfer gebe mit Nickel ein hartes, weißes Metall, in welchem sich das Kupfer leicht durch die grüne Färbung, die es dem Boraxglas mittheile, und durch die Fällung mittelst Zink und Eisen nachweisen lasse. Solchergestalt (da Kupfernickel und metallisches Nickel diese Reactionen nicht zeigen) sei zu bezweifeln, ob der Kupfernickel Kupfer in solcher Menge enthalte, um davon den Namen zu führen, und ob die charakteristischen Eigenschaften des Nickels von einer Beimischung von Kupfer abzuleiten seien. Das Nickel sei also keine Legirung, sondern ein eigenthümliches Halbmetall.

Cronstedt's Ansicht wurde von vielen Chemikern angenommen; mehrere indeß beharrten dabei, im Kupfernickel sei Kupfer enthalten, aber kein neues Metall. So z. B. meinte Sage in seinen Elements de mineralogie docimastique (1772), der Kupfernickel bestehe aus Eisen, Kupfer, Kobalt und Arsenik, und Monnet behauptete in seinem Traité de la dissolution des métaux (1775), was man als Kobaltmetall und Nickelmetall ansehe, sei wesentlich ein und dasselbe eigenthümliche Metall, Kobalt sei Nickel, der mit Eisen und Arsenik vereinigt sei. 1775 erschien Bergman's Arbeit über das Nickel, durch welche dargelegt wurde, daß Cronstedt das reguliniſche Metall nur in sehr unreinem Zustande erhalten habe; auch von dem Metall, welches er mit großer Ausdauer gereinigt hatte, glaubte Bergman, es sei noch nicht ganz rein, da es vom Magnet gezogen wurde, was ihn auf einen Eisengehalt schließen ließ. Bergman hielt das Nickel für ein dem Eisen sehr ähnliches Metall, welches man aber doch als ein eigenthümliches betrachten müsse. In dieser Arbeit wird auch bereits des

in abgestumpften quadratischen Pyramiden krystallisirenden Nickelvitriols erwähnt.

Nach Bergman wurde die Eigenthümlichkeit des Nickels selten mehr geläugnet. Deyeux berichtete zwar noch 1799 an das Pariser Nationalinstitut über eine von Leblanc eingereichte Abhandlung, worin diese Eigenthümlichkeit wieder bestritten wurde, aber durch mehrere Chemiker, namentlich Proust (1803 und 1806), Richter (1804), Tupputi (1811) u. A. wurden alle Zweifel darüber beseitigt und die Verbindungen des Nickels genauer erforscht.

Nickel im Meteoreisen.

Nickel in meteorischem (südamerikanischem) Eisen fand zuerst Proust 1799. (J. C. F. Meyer in Stettin hatte schon 1777 wahrgenommen, daß bei der Behandlung des sibirischen [Pallas'schen] gediegenen Eisens mit Schwefelsäure eine grüne Solution entstand, welche sich mit Salmiakgeist blau färbte.)

Argentan oder Neusilber.

Lange Zeit wußte man in Europa von dem Nickel keine nützliche Anwendung zu machen. Cronstedt versuchte 1754, das Nickeloxydul in der Oelmalerei anzuwenden, fand es aber nicht besonders brauchbar. Noch 1824 gab Thénard in seinem Traité de chimie an, von dem Nickel mache man keinen Gebrauch. Doch hatte schon 1776 Engeström gefunden, daß die in China zur Anfertigung von Geräthschaften gebräuchliche Metalllegirung, welche unter dem Namen Packfong *) ausgeführt wurde, aus Kupfer, Nickel und Zink bestehe. Seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts verarbeitete man bei Suhl im Hennebergischen eine weiße Metallmischung unter dem Namen Weißkupfer, die man aus alten, zu Kupferhütten gehörigen Schlacken darstellte, und von welcher erst 1823 ermittelt wurde, daß sie aus Kupfer und Zink bestehe. Um diese Zeit erhielt die Fabrikation des Argentans oder Neusilbers größere Verbreitung.

Kupfer.

Wenn den Uebersetzungen der Schriften des alten Testaments Vertrauen zu schenken ist, war das Kupfer (welches oft als Erz bezeichnet wird)

*) Packfong ist verderbt aus dem chinesischen Pack-Tong, welches weißes Kupfer bedeutet. Tong-Pack (Tomback) bedeutet wohl ganz dasselbe, wurde aber von den Europäern statt auf Weißkupfer sogleich auf Messing bezogen, wie denn irriger Gebrauch von ausländischen Namen für Metalle und Metalllegirungen nicht selten war.

Kupfer. den Israeliten wohlbekannt; schon vor der Sündfluth sogar war nach Moses Tubalkain geschickt im Bearbeiten des Erzes. In der That ist das Kupfer allen seinen Eigenschaften nach dasjenige Metall, welches vorzugsweise frühe bearbeitet werden konnte, da es im gediegenen Zustande vorkommt, nach dem Schmelzen sogleich hämmerbar und dehnbar ist, und durch Zusatz anderer Metalle einen beträchtlichen Grad von Härte annehmen kann. Auch waren in dem Alterthume — wie die Zeugnisse gleichzeitiger Schriftsteller und Antiquitäten, die sich bis auf unsere Zeit erhalten haben, ausweisen — viele Geräthschaften von Kupfer oder Erz, welche später, nachdem die Gewinnung und Bearbeitung des Eisens sich vervollkommnet hatte, allgemein aus dem letzteren Metall angefertigt wurden; so werden die Helden des Trojanischen Krieges als mit ehernen Waffen ausgerüstet geschildert, und selbst für Geräthschaften des Ackerbaues und für Handwerkszeug scheint Erz (Kupfer oder eine Legirung desselben), und nicht Eisen, damals das gebräuchlichere Material gewesen zu sein. (Apud antiquos priore aëris quam ferri cognitus usus; aere quippe primi proscindebant terram, aere certamina belli gerebant, äußert sich auch Isidorus im Anfange des 7. Jahrhunderts.) Der Zustand der metallurgischen Kenntnisse der Völker des Alterthums läßt sich dem der amerikanischen Völkerschaften im 16. Jahrhundert vergleichen, bei welchen auch die Bearbeitung des Eisens fast unbekannt war, Waffen und ähnliche Gegenstände aber aus Erz angefertigt wurden.

Schon oben (Seite 113) wurde darauf aufmerksam gemacht, wie χαλκός und aes sowohl Kupfer als Messing bedeuten; jedenfalls aber gingen beide Bezeichnungen früher auf Kupfer, als auf Messing, da die Bereitung des letzteren die Kenntniß des Kupfers voraussetzte. Plinius wirft die zwei Bedeutungen von aes zusammen; er sagt: aes fit e lapide aeroso, quem vocant cadmiam, was auf Messing zu gehen scheint, und gleich darauf: fit et ex alio lapide, quem chalcitem vocant in Cypro, ubi prima fuit aeris inventio, was sich wohl auf Kupfer bezieht. Dieses nannten die Römer aes cyprium, später nur cyprium, und daraus wurde endlich cuprum. Einer andern Gegend schrieben die Griechen die Entdeckung des Kupfers zu; Solinus, welcher später als Plinius lebte, giebt an, zu Chalcis in Euboea sei zuerst Kupfer gefunden worden, und von dem Namen dieser Stadt soll die griechische Bezeichnung für Kupfer und Erz, χαλκός, abgeleitet sein.

Aus der späteren Zeit haben wir über die Erkenntniß des metallischen

Kupfers hier nur wenig anzuführen. Geber machte bereits in seiner Summa perfectionis magisterii darauf aufmerksam, daß das Kupfer von sauren Flüssigkeiten leicht angegriffen wird: in hoc tamen vitium habet (Venus), quoniam livescit de facili et infectionem ex aëre, acribus et acutis suscipit. Diese Eigenschaft des Kupfers, mit Säuren und mit anderen Metallen leicht Verbindungen einzugehen, ließ es bei den Alchemisten auch als meretrix metallorum benannt werden. — Geber's und Becher's Ansichten über die Zusammensetzung des Kupfers habe ich im III. Theile, Seite 98 und 110, erwähnt; über ihre irrigen Meinungen ist sich weniger zu wundern, als darüber, das Winterl 1787 angab, einen Kupferkalk in Nickel und Reißblei zerlegt zu haben, und daß derselbe Chemiker 1789 behauptete, das Kupfer bestehe aus Nickel, Reißblei, Kieselerde und einem flüchtigen Stoffe. — Vom Cementkupfer spricht zuerst Basilius Valentinus; im ersten Buche seines letzten Testaments sagt er: »Das Cement oder Laugen zu Schmölnitz in Ungarn, das zerfrißt das Eisen zu Schlich, und so man denselben Eisenschlich aus dem Trog wieder herausnimmt, so ist es gut ♀« (Kupfer). Mehreres über die Fällung des Kupfers durch Eisen werde ich weiter unten anführen. — Die erste Angabe über einen Kupfergehalt von Pflanzenasche rührt von Bucholz (1816) her. Kupfer.

Von den Eigenschaften des Kupfers wurden früh erkannt, und dienten zum Theil bald als Anhaltspunkte zur Erkennung dieses Metalls, die Färbung, welche es verkalkt dem Glase mittheilt, die blaue Färbung, welche Salmiakgeist davon erhält, und die Präcipitation durch Eisen.

Von Demokrit von Abdera (im 5. Jahrhundert vor Chr.) sagt Seneca, er habe die Kunst verstanden, Smaragde nachzuahmen, aber ohne anzugeben, wie. Theophrast (um 300 vor Chr.) berichtet in seiner Schrift über die Steine, dasjenige Glas sei besonders ausgezeichnet, welchem Kupfer zugemischt sei, denn es habe dann eine Verschiedenheit in der Farbe. Diodor, im 1. Jahrhundert vor Chr., giebt an, in den Kupferschmieden mache man Smaragde. Plinius sagt, das Glas werde mit Zusatz von Kupfer bereitet; die Massen, welche da entstehen, seien colore pingui nigricantes, und sie werden dann wieder geschmolzen und gefärbt (heißt dieses: mit anderem Glas zusammengeschmolzen, so daß durch die Verdünnung die grüne Farbe deutlicher hervortritt, oder: durch Anräuchern, Desoxydiren, roth gefärbt?). Die Analyse von antikem grünen Glase hat es außer Zwei- Färbung des Glases durch Kupfer.

Färbung des Glases durch Kupfer.

fel gesetzt, daß es mittelst Kupferoxyds gefärbt wurde. — Bei den ersten abendländischen Alchemisten wird nur sehr versteckt angedeutet, daß Glas durch Kupfer grün gefärbt werden kann. Raymund Lull schreibt in seinem Compendio animae transmutationis artis metallorum vor, wenn man exmiraldum (emeraude, Smaragd) machen wolle, sei aqua terrestris cupri und aqua aerea cupri anzuwenden. Basilius Valentinus sagt in seinen Gedichten von den Eigenschaften der sieben Planeten, der Smaragd sei der Venus (dem Kupfer) eigen, und in der Abhandlung von den natürlichen und übernatürlichen Dingen: »In dem Schmaragd ist der Sulphur Veneris«. Im 16. Jahrhundert wird die Anwendung des Kupferkalkes zur grünen Färbung des Glases von Allen gelehrt, die über die Nachahmung der Edelsteine schrieben.

Rothes Glas, mittelst Kupferoxydul, färbten die Alten gleichfalls. Plinius bespricht ein rubens vitrum atque non translucens, haematinon (blutroth) appellatum, welches ein so zubereitetes Glas gewesen zu sein scheint. Auch ist in antikem rothen Glase der Gehalt an Kupfer durch die Analyse nachgewiesen, neben Eisen, dessen Zusatz (um das Oxydiren des Kupfers zu Oxyd zu verhüten) damals also schon als nützlich erkannt worden war. Neri, im Anfange des 17. Jahrhunderts, lehrte Kupfer calciniren, um mittelst desselben Glas roth zu färben; auch er schrieb vor, Eisenfeile, Eisenhammerschlag und andere desoxydirende Substanzen zuzusetzen, damit die rothe Farbe schön erscheine. Kunkel sagt in seinem Laboratorio chymico: »Man setze den« (mit Alkali) »geschmolzenen Kießlingen nur ♀« (Kupfer) »zu, und lasse sie mit dem Sale Tartari schmelzen, so wird man finden, daß dieses sogenannte Vitrum eine Röthe an sich nimmt«. Später kam die Kunst, mittelst Kupferoxydul rothes Glas zu bereiten, fast ganz in Vergessenheit; von einigen Künstlern wurde berichtet, sie könnten rothes Glas auch ohne Goldpurpur bereiten, und der bekannte Metallurg und Mineralog Ferber theilte 1773 in seinen »Briefen aus Wälschland« mit, die schönsten rothen Stifte zu Mosaikarbeiten habe zu Rom früher nur Ein Künstler, Namens Mathioli, und zwar aus einer Kupferschlacke, darstellen können; aber im Allgemeinen betrachtete man die Kunst, rothes Glas ohne Zusatz von Gold hervorzubringen, als verloren gegangen. Erst von 1828 an, wo Engelhardt's Lösung einer über diesen Gegenstand von dem Berliner Gewerbverein gestellten Preisaufgabe publicirt wurde, ist das Verfahren, Glas mit Kupferoxydul roth zu färben, wieder allgemein bekannt.

Die Fällung des Kupfers durch Eisen finde ich zuerst bei Basilius Valentinus erwähnt. Bald berichtet er einfach das Factum (vergl. Seite 161), und drückt sich dann selbst ganz richtig aus, Eisen fälle Kupfer (vergl. die Theil II, Seite 292 angeführte Stelle, wo ♂ bekanntlich Eisen, ♀ Kupfer bedeutet), bald betrachtet er den Vorgang als auf einer wahren Metallverwandlung beruhend, wie er denn im Triumphwagen des Antimonii von einer aus (kupferhaltigem) Vitriol gewonnenen Lösung sagt: »Diese Solutio, dünn Eisenlamellen darinnen gesotten, transmutirt Martem wahrhaftig in Venerem«, und in dem ersten Buch seines letzten Testaments, wo er die Bildung des Cementkupfers als auf einer bloßen Färbung des Eisens beruhend ansieht: »Es kann aus dem Eisen ein ♀ werden, wie dann das natürlich geschieht, da ihm eine solche metallische Farbe eine scharfe Lauge in Ungarn einbringt, daß das beste Kupfer daraus wird; doch behält es die Gläsigkeit« (Härte, Sprödigkeit) »noch, wiewohl sie von der Farbe etwas ist getrucket worden durch die mercurios corporum«. Dieser Irrthum ist bei Basilius um so auffallender, da er von manchem Vitriol ganz gut wußte, daß Kupfer bereits in ihm enthalten ist (vergl. unten schwefelsaures Kupferoxyd). — Solche Ansichten, daß gewisse Wasser, in welchen man einen Gehalt an Kupfer nicht kannte oder leugnete, das Vermögen haben, Eisen in Kupfer zu verwandeln, erhielten sich aber lange. So führt Paracelsus in seinem Tractat de tinctura physicorum als einen Beweis für die Möglichkeit der Transmutation der Metalle an, daß bei Zips in Ungarn Brunnenwasser Eisen in Kupfer verwandle. So erklärt Libavius in dem II. Theil seiner Commentariorum Alchemiae diese Verwandlung als auf dem Umstande beruhend, daß zu den Elementen des Eisens noch Schwefel trete, wodurch die Mischung des Kupfers entstehe: notum est ex ferro fieri cuprum, per augmentum vitriolati sulphuris. Könne man diesen zugesetzten Schwefel wieder abscheiden, so müsse wieder Eisen entstehen: si jam hoc cuprum spolietur, redibit natura ferri. Uebrigens sah er die Verwandlung des Eisens in Kupfer für eine ganz ähnliche Sache an, wie die Verwandlung des Eisens in Stahl (vergl. Seite 141). Selbst nachdem van Helmont richtig behauptet hatte, Kupfer präexistire da schon, wo es durch Eisen ausgeschieden werde, und nachdem auch Angelus Sala dieselbe Wahrheit vertheidigt hatte, waren noch Viele, die an der alchemistischen Erklärung festhielten. Dieser Erklärung gemäß faßte 1664 Wedel in Jena die Erscheinung auf, welcher damals auf Befehl seines Landesherrn nach

Fällung des Kupfers durch Eisen.

Ungarn schreiben mußte, um über die wunderbare Transmutation des Eisens zu Kupfer nähere Nachricht einzuholen, und noch 1690 führte der Helmstädter Professor der Chemie Stisser die Bildung des Cementkupfers als einen Beweis für die Möglichkeit der Metallverwandlung an. So langsam wurde die richtigere Auffassung des Vorganges angenommen. Uebrigens zeigte auch Boyle, daß Kupfer aus seinen Lösungen durch Zink (in seiner History of Fluidity and Firmness, 1661) und durch Eisen (in seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675) metallisch gefällt werde, und erklärte den Vorgang dahin, daß das Auflösungsmittel hier ein aufgelöstes Metall fallen lasse, um das fällende aufzunehmen.

Färbung des Ammoniaks durch Kupfer.

Schon die Alten scheinen die Färbung von Körpern, die flüchtiges Laugensalz enthalten, durch Kupfer wahrgenommen zu haben; wo Dioskorides von dem als ἰός (Grünspan) bezeichneten Körper redet, welcher Name mehreren sehr verschiedenen Kupferverbindungen beigelegt wurde, sagt er, wirksam sei dieser Körper auch, und von schöner Farbe, wenn er aus Kupfer, altem Urin und Essig bereitet sei. Die erste bestimmte Beobachtung über die blaue Färbung des Ammoniaks mit Kupfer theilte aber Libavius in seiner Schrift de judicio aquarum mineralium (1597) mit: Kalkwasser, worin Salmiak gelöst sei, färbe sich in Berührung mit Messing blau (aqua calcis, in qua sal ammonius solutus sit, caeruleo colore tingitur super orichalco). Auf die Löslichkeit des Kupfers in flüchtigem Laugensalze machte dann wieder Boyle in seinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) aufmerksam, und zeigte in dem zweiten Theile seiner Schrift on the usefullness of experimental philosophy (1671), daß sich diese Erscheinung als eine Reaction auf Kupfer benutzen lasse. Auch Glauber in seinen Furnis novis philosophicis (1648) theilte mit: »wenn man calcem Veneris, welcher durch Ausglühen und Ablöschen gemachet, damit (mit spiritu urinae) übergeußet, zeucht er in einer Stund eine schöne blawe Farbe daraus«, und gab auch an, die gesättigte Lösung setze an einem kalten Orte einen »himmelblawen Vitriol« ab, »welcher in kleiner Dosi starke Vomitus machet«. Daß bei der Auflösung des Kupfers in Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit Luft absorbirt wird, nahm bereits Boyle wahr, und er gab auch in den Philosophical Transactions für 1675 an, daß eine farblose Auflösung des Kupfers in Salmiakgeist sich an der Luft blau färbt. Sein Landsmann Slare suchte in derselben Zeitschrift 1693

dieſe Farbenveränderung aus dem Zutritt von Salzen aus der Luft zu erklären.

Das Oxydiren des Kupfers durch Glühen iſt ſeit langer Zeit in Anwendung. Dioskorides ſagt, gebranntes Kupfer, κεκαυμένος χαλκός, ſei gut, wenn es roth ſei und bei dem Reiben ein zinnoberrothes Pulver gebe; das ſchwarze ſei zu ſtark gebrannt. Es werde aus alten Schiffsnägeln bereitet, und zwar brennen es Einige in einem irdenen Geſchirre mit Schwefel und Salz geſchichtet, Andere mit Alaun, Andere ohne allen Zuſatz, aber ſehr lange; Einige brennen es auch, nachdem ſie es mit Eſſig befeuchtet haben. Der Kupferhammerſchlag heißt bei Dioskorides ἄνθος χαλκοῦ (flos aeris, Kupferblüthe); er ſei leicht zu zerkleinern und zerrieben roth; er dürfe keine Kupferſpäne enthalten, mit welchen er verfälſcht werde. Er werde bereitet, indem man auf glühendes (eben ausgeſchmolzenes) Kupfer Waſſer gieße, durch die plötzliche Verdichtung und Zuſammenziehung werde die beſagte Kupferblüthe gleichſam ausgeſpien und blühe aus (ὑπὸ τῆς αἰφνιδίου πυκνώσεως καὶ συναγωγῆς ὥσπερεί ἐκπτύεται καὶ ἐπανθεῖ τὸ προειρημένον). Von dieſem bei raſcher Abkühlung des glühenden Kupfers freiwillig ſich ablöſenden Kupferhammerſchlag wird von Dioskorides der bei dem Hämmern des Kupfers abfallende als λεπὶς χαλκοῦ (squama aeris, Kupferſchuppe) unterſchieden, welche aus den Kupferſchmieden von Cypern komme; diejenige ſei zu verwerfen, welche von ſchlechtem und von weißem Kupfer herrühre; gut ſei die, welche roth ſei und mit Eſſig angefeuchtet Grünſpan gebe. — In gleicher Weiſe äußert ſich Plinius über das calcinirte Kupfer. — Auch Geber kannte die Calcination des Kupfers, und erklärte den Vorgang als auf einer Verbrennung der ſchwefligen Theile des Kupfers beruhend (exposita ad ignitionem Veneris lamina, flammam dabit sulphuream, et squamam in superficie sua causabit pulverisabilem, et illud ideo, quoniam ex propinquioribus ejus partibus faciliorem sulphuris necesse est combustionem fieri, ſagt er in der Summa perfectionis magisterii). Oxyde des Kupfers.

Schon bei mehreren Chemikern aus dem Ende des Zeitalters der phlogiſtiſchen Theorie iſt zwar von mehr oder minder verkalktem Kupfer die Rede, aber ohne daß in ihren Ausſagen ein Beweis für die Kenntniß verſchiedener Oxydationsſtufen dieſes Metalls liegt. Erſt Prouſt zeigte, daß außer dem ſchwarzen Kupferoxyd, welches in den gewöhnlichen Kupferoxydſalzen enthalten iſt, noch eine niedrigere Oxydationsſtufe dieſes Me-

Oxyde des Kupfers.

talls existire; er fand dies bei seinen Untersuchungen über das Zinn, welche 1798 und 1799 in verschiedenen Auszügen, 1800 vollständig veröffentlicht wurden; indem er Zinnchlorür auf schwefelsaures, salpetersaures, salzsaures, essigsaures oder kohlensaures Kupferoxyd einwirken ließ, erhielt er Kupferchlorür, und er erkannte, daß dieser Körper, als salzsaures Kupfer betrachtet, ein neues Oxyd des Kupfers von niedrigerem Sauerstoffgehalt einschließe. Dieses neue Oxyd lehrte er durch Erhitzen des Kupferchlorürs mit Kali darstellen, und entdeckte an ihm, daß es in Berührung mit Schwefelsäure oder schwacher Salpetersäure in höheres Oxyd und metallisches Kupfer zerfällt, auch daß seine Auflösung in Ammoniak farblos ist, und an der Luft sich durch Bildung des höheren Oxyds bläut. — Als natürlich vorkommendes Kupferoxydul erkannten Chenevix 1802 das Rothkupfererz aus Cornwall (er bestimmte die Zusammensetzung dieses Oxyduls richtiger, als dies durch Proust geschehen war) und Klaproth 1807 das aus Sibirien. — Krystalle von rothem Kupferkalke (Kupferoxydul), welche sich an den Bruchstücken einer unter Wasser gefundenen kupfernen Statue gebildet hatten, beschrieb schon Sage in den Pariser Memoiren für 1778.

Den Niederschlag aus Kupferlösung durch Weinsteinsalz (kohlensaures Kali) statt des Grünspans zum Malen anzuwenden, rieth Glauber in seiner Explicatio miraculi mundi (1656). Die Bildung dieses Niederschlags benutzte als eine Reaction auf Kupfer Tachenius; in seinem Hippocrates chymicus (1666) behauptete er, das venetianische Rosenwasser, an dem man brechenerregende Wirkung wahrgenommen hatte, verdanke diese Eigenschaft einem Gehalt an Kupfer, welcher ihm von den kupfernen Destillationsgeräthschaften zukomme; um es nachzuweisen, habe man nur einiges Alkali zuzusetzen, wo ein grüner Niederschlag entstehe, den man zu Kupfer reduciren könne. — Daß die grünen Niederschläge, welche man bei unvollständiger Fällung von Kupferoxydsalzen mit Kali erhält, basische Salze sind, erkannte Proust 1799, und er behauptete bereits, daß der blaue Niederschlag, der bei vollständiger Fällung entsteht, Kupferoxydhydrat sei, was Berthollet noch 1803 bestritt, in der Meinung, auch der blaue Niederschlag sei ein basisches Salz.

Ueber die Chrysocolla der Alten.

Hier ist auch Einiges über die Chrysocolla der Alten zu sagen, unter welcher Bezeichnung die verschiedenartigsten Körper zusammengefaßt wurden. Chrysocolla (von χρυσός, Gold, κολλάω, verbinden) bedeutet ursprünglich

eine Substanz, welche bei dem Löthen des Goldes angewandt wurde, und namentlich einen Körper, der aus Urin bereitet wurde (so giebt Strabo an, Chrysocolla werde aus Kinderurin dargestellt), also ein (phosphorsäurehaltiges) Harnsalz. Dieses färbt sich bei dem Löthen des Goldes mit Kupfer oder einer Kupferlegirung blaugrün, und dieser Umstand wohl ließ die Bezeichnung Chrysocolla übertragen auf blaugrüne oder grüne Körper überhaupt, von welchen man erkannte, daß sie in bestimmter Beziehung zum Kupfer stehen (bei dem damaligen Zustande der chemischen Kenntnisse ist wohl kaum zu sagen, daß man in allen als Chrysocolla benannten Substanzen wirklich einen Kupfergehalt erkannt habe). Aus einer solchen Uebertragung dieses Namens mußte aber nothwendig eine große Confusion hervorgehen. So sagt Theophrast (um 300 vor Chr.) in seiner Schrift περὶ λίθων (über Steine), indem er gar auch noch die Bezeichnungen Chrysocolla und Smaragd zusammenfaßt, daß Viele glauben, diese beiden Mineralien seien einerlei Art, denn der Smaragd vereinige das Gold ebenso gut als die Chrysocolla, und man wende die kleineren Smaragde auch zum Löthen an. Von dem, was er hier Smaragd nennt, giebt er als einen Fundort die Insel Cypern an, und von der Chrysocolla sagt er, sie finde sich vorzüglich, wo Kupfergruben seien. Es ist also wohl Malachit gemeint. — Die eigentliche Chrysocolla wird bei Dioskorides als Grünspan (ἰός) genannt; er sagt, ein solcher werde auch, um damit Gold zu löthen, von den Goldschmieden bereitet, aus Kinderurin mittelst eines kupfernen Mörsers und Stößels; er spricht nicht vom Abdampfen, was ohne Zweifel noch geschah. Von der Chrysocolla sagt er, am besten sei die armenische, lauchgrüne, dann komme die macedonische und die cyprische; sie habe brechenerregende Wirkung. — Plinius berichtet, Chrysocolla sei eine Feuchtigkeit in den Erzgruben, welche durch die Kälte fest wie Bimsstein werde; bessere komme in den Kupfergruben, andere in Silber- und Bleigruben vor. Man mache auch künstliche, indem man Wasser während des Winters auf die Bergart einwirken und im Sommer vertrocknen lasse, so daß fast alle Chrysocolla zersetzte (putris) Bergart sei. Er unterscheidet mehrere Arten von Chrysocolla, und sagt dann, zum Goldlöthen werde auch welche gemacht aus cyprischem Grünspan und Urin. — Bei späteren Schriftstellern ist die Verwirrung fast noch größer, da einerseits grüne Kupfermineralien, andererseits alle Salze, die zum Löthen dienlich sind, Chrysocolla genannt wurden, namentlich der Borax.

Ueber die Chrysocolla der Alten.

Schwefelkupfer.

Geber scheint sich mit der Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer bereits beschäftigt zu haben, denn in seiner Summa perfectionis magisterii sagt er, Schwefel färbe das Kupfer goldgelb: Aes assumit ex eo (sulphure) solis effigiem. Ist hier wohl von der gleichzeitigen Einwirkung von Schwefel und Eisen die Rede, oder geht jener Ausspruch daraus hervor, daß Geber vielleicht wußte, in dem Kupferkies sei neben Kupfer auch Schwefel enthalten? Der Kupferkies selbst war schon lange vor ihm zur Darstellung des Kupfers angewandt worden, wie die oben (Seite 146) aus Dioskorides angeführte Stelle beweist; derselbe Schriftsteller spricht auch von dem Rösten dieses Minerals, und daß es dabei zerreiblich werde. Die Existenz zweier verschiedener Schwefelungsstufen des Kupfers bewies Proust 1801.

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Ich habe schon bei der Geschichte des Eisenvitriols (Seite 146 f. dieses Theils) darauf aufmerksam gemacht, welche Unsicherheit in den früheren Mittheilungen über Vitriol im Allgemeinen herrscht. Auch die älteren Angaben, welche am passendsten auf den Kupfervitriol bezogen werden, können zum Theil auf Eisenvitriol gegangen sein. Daß das, was Dioskorides χάλκανθον, chalcanthum, nennt, ein Vitriol gewesen sei, kann man aus den gleich mitzutheilenden Eigenschaften schließen; daß es Kupfervitriol war, macht die Etymologie des Namens wahrscheinlich, wonach das gemeinte Präparat in irgend einer Beziehung zu Kupfer stehen mußte. Dioskorides sagt, Chalkanthum sei zwar immer dasselbe, insofern es eine eingedickte Flüssigkeit sei, aber es gebe doch drei verschiedene Arten. Eine entstehe aus der Feuchtigkeit, welche tropfenweise in einige Gruben sickere, und werde von denen, welche die cyprischen Bergwerke bearbeiten, Stalaktis genannt. Eine andere stehe wie ein Sumpf in Höhlen, und gewinne Zusammenhang, wenn sie in ausgehöhlte Behälter gebracht worden sei. Die dritte, welche man gesottenes Chalkanthum (χάλκανθον ἑφθόν) nenne, werde in Spanien bereitet, und sei zwar von schöner Farbe, aber schwach an (medicinischen) Kräften; man siede die Auflösung und lasse sie dann in Behältern stehen; das Chalkanthum werde hier fest, und man theile es in würfliche Stücke, welche unter sich verwachsen seien. Für das beste halte man, was blau, schwer, dicht und durchscheinend sei. Das gesottene (eisenhaltigere?) werde für besser zum Schwarzfärben gehalten, habe aber nach der Erfahrung weniger Heilkräfte. Unter diesen wird namentlich die brechenerregende Wirkung genannt. Da wo Dioskorides vom Grünspan (ἰός) spricht, verwechselt er offenbar auch Kupfervitriol damit; er sagt, daß zwei Arten des ersteren

auch in den Cypriſchen Bergwerken entſtehen ſollen, eine, welche auf Mineralien ausblühe, die Kupfer enthalten, und eine andere, die bei großer Hitze aus einer Grube ausſickere. — In einer neueren hiſtoriſchen Schrift findet man angegeben, nach Dioskorides und Plinius habe man auch Grünſpan bereitet durch Erhitzen von Kupfer mit Schwefel und durch die Einwirkung der Feuchtigkeit auf das entſtehende Product; von keinem der genannten Schriftſteller iſt mir indeß eine ſolche Angabe bekannt. — Plinius ſagt, die Griechen nennen chalcanthum, was bei den Römern atramentum sutorium heiße. Es werde in Spanien aus Grubenwaſſern geſotten; die Flüſſigkeit ſchöpfe man in hölzerne Behälter, in welche, von darüber liegenden Querhölzern herab, durch Steine angeſpannte Stricke hängen, an welche das atramentum ſich traubig anhänge (vergl. Theil III, Seite 64). Es entſtehe auf verſchiedene Weiſe, indem man in eine Art von Erde Gruben mache, an deren Wandungen es im Winter als Stalaktiten ſich anhänge, oder in Höhlungen von Geſteinen, durch den Einfluß des Regenwaſſers und der Kälte, oder es werde nach Art des Salzes bereitet, durch die Sonnenhitze. Alſo gab es zwei Arten, foſſiles (aus dem vitriolhaltigen Waſſer durch Kälte auskryſtalliſirtes) und künſtliches (durch Abdampfen gewonnenes). Je blaſſer es von Farbe ſei, um ſo ſchlechter (zum mediciniſchen Gebrauch?) ſei es; in der Heilkunſt finde man vorzüglich das cypriſche bewährt. Das war alſo wohl im Allgemeinen kupfer- und eiſenhaltiger Vitriol, durch die Zerſetzung von Kupferkies entſtanden. Schwefelſaures Kupferoxyd.

Geber ſpricht von dem Vitriol aus Cypern (z. B. in der Theil III, Seite 226 mitgetheilten Stelle), der alſo wohl blauer Vitriol geweſen iſt. In den Ueberſetzungen ſeiner Schriften werden auch cuperosa und vitriolum Romanum genannt, aber ohne zureichende Beſchreibung, daß man eine Muthmaßung über die Bedeutung dieſer Worte wagen dürfte; das erſte bedeutet wahrſcheinlich manchmal auch Grünſpan. Baſilius Valentinus ſpricht viel vom blauen Vitriol, den er durch Umkryſtalliſiren reinigen lehrte („der beſte Vitriol iſt der, ſo in Ungarn gebrochen wird, eines ſehr hohen Grades an Farbe, nicht ſehr ungleich einem ſchönen blauen Saphyr; je öfter derſelbig solvirt und coagulirt wird, je öfter erhöhet er ſich in ſeiner Anſchauung in die allerreinſte Farb«, ſagt er in ſeinem letzten Teſtament, und in ſeinen Schlußreden: »Man nimmt guten Ungriſchen Vitriol und solvirt ihn mit distillirtem Waſſer, und coagulirt ihn wieder, :ryſtallirt, repetitur quinquies et sic munde purgatur, alsdenn ſeynd die Salia, Alaun und

Schwefelsaures Kupferoxyd.

Niter davon geschieden«). Basilius wußte übrigens von manchem Vitriol, daß das Kupfer darin präexistirt, und nicht erst durch chemische Mittel bei der Bearbeitung des Vitriols neu erzeugt wird; in der ersteren der angeführten Schriften sagt er: »Aus dem Goßlarischen fossili Victriol kann man ohne allen Zusatz Kupfer machen, aus dem man dann wieder einen Victriol machen kann«. Der blaue Vitriol (der aber nach den beschriebenen Operationen doch immer noch Eisen enthielt) heißt bei Basilius vitriolum commune; was bei ihm vitriolum Veneris genannt wird, ist oft Grünspan (vergl. Theil III, Seite 64), und überhaupt geht diese Bezeichnung bei älteren Schriftstellern auf sehr verschiedenartige Kupfersalze, wie denn Libavius in seiner Alchymia (1595) für die Bereitung des vitrioli Veneris vorschreibt: Ad medicinam ita fit: Lamellae cupri, vel etiam orichalci (Messing), oblinuntur aqua salis, vel liquore salis nitri, vel aceto destillato suspenduntur ad aërem, donec aeruginem reddant, quae eluitur aqua fontana; elementaris aquositas divaporatur ad spissitudinem syrupi; reliquum ponitur ad coagulandum; und wie auch noch Glauber Krystalle aus ammoniakalischer Kupferlösung (vergl. Seite 164) als vitriolum Veneris bezeichnet. — Basilius Valentinus scheint bereits gewußt zu haben, daß aus Kupfer und Eisen ein gemischter Vitriol entstehen kann; so sagt er in seinem letzten Testament: »Venus und Mars können in einen tugendhaften Vitriol zurückgebracht werden«. Aber nach den Stellen, wo er sich genauer darüber ausspricht, ergiebt sich als seine Meinung, daß Säure, die aus kupferhaltigem Vitriol destillirt worden sei, mit Eisen einen Vitriol gebe, welcher die geheimen Kräfte beider Metalle besitze (daß man die aus blauem oder grünem Vitriol bereitete Säure für kupfer- oder eisenhaltig hielt, wurde schon im III. Theil, Seite 305 erinnert); in diesem Sinne sagt er in dem 4. Buche seines letzten Testaments, »durch solche Solution und Coagulation werde Venus und Mars recht mit einander vereinigt«, und in der Offenbarung der verborgenen Handgriffe, »durch solche Mittel seyen ♂ und ♀ vereiniget worden«. Diejenigen aber, welche auf seine Autorität hin den Vitriol für die materia prima zur Darstellung des Steins der Weisen hielten (vergl. Theil II, Seite 229; er sagt auch in seinem letzten Testament, da wo er »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, »daß wo Kupfer und Eisen vorhanden, der Saame des Goldes gemeiniglich nicht weit davon ist«), arbeiteten vorzugsweise mit solchem Vitriol, zu dessen Bereitung beide Metalle gedient hatten, und auf diese Arbeiten beziehen sich

die Troſtſprüche, die in alchemiſtiſchen Schriften des Mittelalters, und ſelbſt noch von Becher, angeführt werden: »Wer da kennt Martis und Veneris Schlack', der kann füllen Beutel und Sack«, oder: »Qui non laborat in Venere et Marte, est stultus in arte« und ähnliche. — Agricola beſchreibt in ſeiner Schrift de re metallica die Darſtellung des Kupfervitriols bei der des Eiſenvitriols und des Alauns, ohne die beiden erſteren als weſentlich verſchieden anzuſehen, und auch in ſeiner Abhandlung de natura fossilium unterſcheidet er nur verſchieden gefärbte, nicht aber weſentlich verſchiedne Vitriole: (atramentum) aut candidum, aut pallidum, aut viride, aut caeruleum est, ac quoniam hi colores modo saturi sunt, modo diluti, multae in eis differentiae sunt. Den Kupfervitriol im Kleinen darzuſtellen, wurden erſt ſpät Vorſchriften gegeben. Van Helmont in ſeinem Tractat de lithiasi (1644) ſchrieb vor, Kupfer mit Schwefel ſtark zu erhitzen und mit Regenwaſſer zu behandeln, Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), Kupfer mit Schwefelſäure zu kochen (er ſagt, man könne aus Eiſen und Kupfer auch Vitriol durch gemeinen Schwefel [nach van Helmont's Methode] machen, allein es ſei mühſamer). Stahl bemerkte in ſeiner Betrachtung von den Salzen (1723), daß aus ſalpeterſaurer Kupferſolution, welcher Schwefelſäure zugeſetzt wird, Kupfervitriol anſchießt. Schwefelſaures Kupferoxyd.

Den Kupferſalmiak oder das cuprum ammoniacale lehrte zuerſt Stiſſer zu Helmſtädt in einem Specimine secundo actorum laboratorii chemici 1693 aus Kupfervitriolauflöſung und Salmiakgeiſt als ein arcanum epilepticum darſtellen. Schwefelſaures und Kupferoxyd-Ammoniak.

Boyle (Experimenta et observationes physicae, 1690) kannte bereits die Kryſtalle, welche aus einer Auflöſung von Kupfer in Salzſäure ſich bilden und in Weingeiſt löslich ſind. Außer dieſem waſſerhaltigen Kupferchlorid war ihm auch das Kupferchlorür bekannt; in ſeinen Considerations and experiments about the origin of qualities and forms (1664) beſchreibt er die Einwirkung in der Hitze von Queckſilberſublimat auf metalliſches Kupfer, wie dieſes zu einer brüchigen Maſſe zerfreſſen wird, welche er mit Benzoeharz vergleicht, und von der er beobachtete, daß ſie an der Luft grün wird. Sonſt verglich auch Boyle den ſo entſtehenden Körper mit Harz oder Gummi; er kannte auch ſeine Schmelzbarkeit. Das ſo bereitete Kupferchlorür wurde ſeitdem als resina cupri oder cuprum gummatosum, Chlorkupfer.

Kupfergummi, bezeichnet. Als Verbindungen der Salzsäure mit zwei verschiedenen Oxydationsstufen des Kupfers betrachtete das Kupferchlorid und das Kupferchlorür zuerst Proust, welcher das letztere durch die Einwirkung von Zinnchlorür auf Kupferoxydsalze (vergl. Seite 166) darstellen lehrte.

Salpetersaures Kupferoxyd.

Glauber giebt in seinen Furnis novis philosophicis (1648) an, die Lösung des Kupfers in Salpetersäure hinterlasse bei dem Verdunsten eine dunkelgrüne Masse. Boyle erwähnt in seinen Doubts and Experiments touching the various Figures of Salts (1664) der Krystalle, welche aus dieser Lösung anschießen, und macht in einer Abhandlung über einige Ursachen der Ungesundheit der Luft (1685) auch darauf aufmerksam, daß diese Lösung die Flamme blau und grün färbt. (Daß Kupferniederschläge die Flamme des darüber abbrennenden Weingeistes grün färben, gab Bourdelin in den Pariser Memoiren für 1755 an; nachher empfahl Margraf 1765 Kupferlösung anzuwenden, um grünes Feuer zu machen.) Daß krystallisirtes salpetersaures Kupfer, in Stanniol gewickelt, Feuererscheinung zeigen kann, wurde durch Higgins 1773 bekannt.

Arsenigsaures Kupferoxyd.

Arsenigsaures Kupferoxyd lehrte Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie 1778 durch Fällen einer Kupfervitriolsolution mit einer Lösung von weißem Arsenik in Potasche darstellen; der Präcipitat wurde später als Scheele'sches oder Schwedisches Grün bezeichnet.

Queckfilber. Bekanntwerden desselben.

Das Queckfilber scheint später als das Gold, Silber, Kupfer, Zinn, Blei oder Eisen bekannt geworden zu sein; Moses erwähnt seiner nicht, und ebenso wenig die älteren griechischen Schriftsteller. Theophrast (um 300 vor Chr.) spricht davon in seiner Schrift περὶ λίθων (über Mineralien). Er sagt, die Kunst ahme manchmal die Natur nach, und bringe Dinge eigener Art hervor, einige des Nutzens, andere des Aussehens halber, manche vielleicht in beiderlei Rücksicht, wie das Queckfilber (χυτὸν ἄργυρον, flüssiges Silber), denn auch davon mache man Gebrauch. Dieses werde gemacht, indem Zinnober mit Essig in einem kupfernen Gefäße mittelst eines kupfernen Stößels gerieben werde. — Dioskorides (im 1. Jahrhundert nach Chr.) sagt, Queckfilber (ὑδράργυρος, von ὕδωρ, Wasser und ἄργυρος, Silber) werde bereitet aus Zinnober; man thue in ein irdenes Geschirr eine eiserne Schale mit dem Zinnober, kitte einen Deckel darauf und erhitze mit

Kohlen; der an dem Deckel ſich anhängende Sublimat (wörtlich: Ruß) werde abgelöſt und abgekühlt zu Queckſilber (*θέντες γαρ ἐπὶ λοπάδος κεραμέας κόγχον σιδηροῦν, ἔχοντα κιννάβαρι, περικαθάπτουσιν ἄμβικα, περιαλείψαντες πηλῷ, εἶτα ὑποκαίουσιν ἄνθραξιν· ἡ γὰρ προσίζουσα τῷ ἄμβικι αἰθάλη ἀποξυσθεῖσα καὶ ἀποψυχθεῖσα, ὑδράργυρος γίνεται*). Es finde ſich auch, wo Silber ausgeſchmolzen werde; da vereinige es ſich in Tropfen an der Decke (des Ofens? vielleicht bei Bearbeitung von Queckſilber und Silber haltendem Fahlerz). Unerklärlich wäre aber folgende Angabe, wenn ſie wirklich Dioskorides ſo gemacht hat: man bewahre das Queckſilber in gläſernen oder bleiernen oder zinnernen oder ſilbernen Gefäßen, denn jeden andern Stoff zerfreſſe es und mache ihn zerfließen (*φυλάττεται δὲ ἐν ὑελίνοις, ἢ μολυβδίνοις, ἢ κασσιτερίνοις, ἢ ἀργυροῖς ἀγγείοις· τὴν γὰρ ἄλλην ὕλην πᾶσαν διεσθίει καὶ ποιεῖ ἀποῤῥεῖν*, iſt die allgemein angenommene Lesart, die aber ſchwerlich der urſprüngliche Text iſt; Iſidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, welcher über das Queckſilber Mehreres gerade ſo wie Dioskorides mittheilt, ſagt auch richtiger: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, nam caeteras materias perforat). Verſchluckt wirke es verderblich, weil es durch ſeine Schwere die Eingeweide durchlöchere. — Plinius bezeichnet das natürliche Gediegen-Queckſilber als argentum vivum, und vergleicht die Form ſeines Vorkommens, daß es in Kügelchen auf Mineralien ſitzt, mit Geſchwüren. Nachdem er von den ſilberhaltigen Gängen und Adern gehandelt hat, fährt er fort: Est et lapis in his venis, cujus vomica liquoris aeterni argentum vivum appellatur; venenum rerum omnium. — — Omnia ei innatant, praeter aurum; id unum ad se trahit. (Beſtimmter noch machte Vitruvius darauf aufmerkſam, wie ein noch ſo ſchwerer Stein auf dem Queckſilber ſchwimme, während ein kleines Stück Gold darin unterſinke.) Das aus Zinnober künſtlich dargeſtellte Queckſilber unterſcheidet Plinius als hydrargyrum; er theilt die zwei ſchon bei Theophraſt und Dioskorides erwähnten Verfahrungsweiſen mit, es aus dem Zinnober darzuſtellen.

Queckſilber. Bekanntwerden deſſelben.

Den abendländiſchen Chemikern war das Queckſilber ſtets bekannt; Mehreres, was auf ihre Anſichten über daſſelbe Bezug hat, habe ich ſchon früher mitgetheilt, namentlich die Meinungen über das Queckſilber als ein Element aller Körper oder einen Beſtandtheil der Metalle (Theil I, Seite 88, Theil II, Seite 271 f. und Theil III, Seite 97 ff.). Es wurde bereits er-

Anſichten über das Queckſilber als Element.

Ansichten über das Queckſilber als Element.

innert, daß bei den Alchemiſten des Mittelalters als Queckſilber derjenige hypothetiſche Beſtandtheil der Körper bezeichnet wurde, welcher in der Hitze unverändert ſich verflüchtige; in dieſem Sinne wird bei Raymund Lull der Weingeiſt argentum vivum vegetabile, und das bei der Deſtillation von faulem Urin gewonnene flüchtige Laugenſalz mercurius animalis genannt, und in demſelben Sinne ſagt Baſilius Valentinus in ſeiner „Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen“: „Es ſind vielerlei Arten des Queckſilbers; der mercurius aus dem animaliſchen und vegetabiliſchen iſt nur ein fumus oder Rauch, unbegreifliches Weſen, es werde dann ſolcher Rauch gefangen und zum Oehl gebracht“ (condenſirt). — Was hier noch nähere Angaben verlangt, ſind beſonders die Anſichten über die chemiſche Natur des Queckſilbers und die verſchiedenen Methoden, es rein darzuſtellen.

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben.

Iſidorus, im Anfang des 7. Jahrhunderts, handelt in ſeinen XX. L. originum das Queckſilber mit dem Silber zuſammen ab. Geber im 8. Jahrhundert ſpricht über das Queckſilber und ſeine Reinigung an verſchiedenen Stellen ſeiner Summa perfectionis magisterii. Er ſagt im Allgemeinen: Argentum vivum, quod et Mercurius appellatur, antiquorum usu, est aqua viscosa in visceribus terrae, substantiae subtilis, albae terreae per calorem temperatissimum unita totali unione per minima, quousque humidum temperetur a sicco, et siccum ab humido aequaliter. Ideoque fugit superficiem planam de facili propter suae aquae humiditatem. — — Non submergitur aliquod metallorum in Mercurio, nisi Sol (das Gold). Zur Reinigung des Queckſilbers ſchreibt Geber die Deſtillation (oder Sublimation, wie die Operation in den lateiniſchen Ueberſetzungen ſeiner Schriften bezeichnet iſt) vor: Nunc totam intentionem sublimationis argenti vivi determinemus. Est ergo completa summa illius depuratio terreitatis et remotio aqueitatis illius. Geber giebt den Rath, das Queckſilber über Marmor oder Glas oder Salz, am beſten aber über Kalk abzuziehen; er wußte bereits, daß bei Zuſatz von Zinn oder Blei das Queckſilber unrein überdeſtillirt, ſo daß ſich an ihm eine ſchwarze Haut bildet: Ab istis (marmore, vitro etc.) mundatur (argentum vivum), ab aliis vero, cum quibus convenit, non mundatur sed potius corrumpitur, quia sulphureitatem habent omnia talia, quae ascendens cum eo in sublimatione ipsum corrumpit. Et in hoc experientiam vides, quia si sublimas illud a stanno vel plumbo, ipsum post sublimationem infectum conspicies

nigredine. Eine andere Reinigungsmethode beſchreibt er in dem Kapitel de mercurii essentia; er ſagt hier, vieles Queckſilber ſei nicht recht weiß und ſetze eine ſchwarze Erde ab; man reinige es durch die Sublimation oder auf folgende Art: Sumatur patella vitrea vel terrea, et in ea mittatur argentum vivum, super quod fundatur aceti fortissimi parva quantitas; post mittatur ad ignem lentum ne ferveat, et agitetur continue cum digitis super fundum patellae, ut dividatur argentum vivum in similitudinem subtilissimi pulveris albi, donec totum acetum evaporet, et ipsum argentum vivum redeat; post vero, quod faetulentum et nigrum videris ex illo emanasse, lava et abjice, et hoc iterata vice multiplica, quousque videris colorem suae terreitatis in clarum mixtum albo caelestino colore perfecte mutari, quod perfectae lavationis est signum. Ganz daſſelbe Verfahren beſchreibt er in derſelben Schrift noch einmal in einem beſonderen Kapitel de mercurii lavacro. — Auch Raymund Lull hielt viel auf ganz reines Queckſilber; in ſeinen Experimentis ſchreibt er einmal vor, zu nehmen Mercurium Hispaniae qui cum sigillo Hispaniae in vesicis advehitur, qui non sit sophisticatus, ein andermal, Queckſilber zur Reinigung mit Eſſig und Salz zu waſchen und durch Leder zu drücken. — Arnoldus Villanovanus ſagt in ſeinem Rosario philosophorum über die Zuſammenſetzung des Queckſilbers: Argentum vivum in prima sua radice est compositum ex terra alba, nimium subtili, sulphurea, cum aqua clara fortiter admista, donec fiat substantia una, non quiescens in superficie plana. — Baſilius Valentinus bediente ſich zu einigen ſeiner Arbeiten ſchon eines Queckſilbers, das aus Sublimat und Kalk dargeſtellt war; in dem vierten Buch ſeines letzten Teſtaments ſchreibt er vor: »Nimm Mercurium vivum, ſo auch ſo oft sublimirt worden, wie angezeigt« (kurz vorher nennt er nämlich: »Mercurium vivum, der ſiebenmal sublimirt und ſchneeweiß iſt«), »und durch lebendigen Kalk revificirt worden«. (Reines Queckſilber durch Reduction von Zinnober zu bereiten, war zu N. Lemery's Zeit gebräuchlich.)

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben.

Die Entſtehung des Queckſilbers dachte ſich Baſilius ähnlich wie Geber; in dem zweiten Buche des letzten Teſtaments ſagt er: »das Queckſilbererтz wird gewürcket in ſeinen eigenen Bergſteinen von ſeiner Natur der Salzerden, und behändiger flüchtigen Erden, einer feuchten ſchmierichten, ſchleimichten, wäſſerigen Olität, die vermenget wird mit der allerſubtilſten, roth ſchwefelichten, gekochten Erden, mit der allerſchwächeſten, gemachſamen

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur des Queckſilbers.

Verbindung, als eine ohnzeitige angenehme Frucht aller beſonderen Metallen«. Klarer, als über die Entſtehung des Queckſilbers ſpricht er ſich darüber aus, daß das darſtellbare Queckſilber zu den Metallen zu rechnen ſei (vergl. Theil III, Seite 100 und Theil IV, Seite 150). Daſſelbe behauptete auch Agricola in ſeiner Schrift de natura fossilium: Metalla specie distincta esse sex numero traduntur, aurum scilicet, argentum, aes, ferrum, plumbum album et nigrum; re autem vera sunt plura; nam etiam argentum vivum est metallum, ut hac de re a nobis dissentiant chymistae. Libavius hingegen zählte in dem II. Theil ſeiner Commentariorum Alchemiae (1606) das Queckſilber unter die corpora, quae metallis sunt affinia, zu welchen er außerdem das Wißmuth, das Spießglanz, den Schwefel, den Arſenik, den Vitriol und den Zinnober rechnete; nach ihm iſt es ein liquor mineralis, ex aqua metallica viscida, terraque sulphurea exacte contemperatus, spirituosus, frigidus, humidus, albus in manifesto, calidus, siccus, citrinus, rubeus in occulto, familiarissimus metallis. Eine ähnliche Meinung hatte Becher, der in dem zweiten Supplement (1675) zu ſeiner Physica subterranea Definitionen, was Queckſilber ſei, zu beliebiger Auswahl aufſtellt: Argentum vivum est species liquida sulphuris seu arsenici incombustibilis; vel Mercurius est vapor mineralis, unctuosus, viscidus, crassus, in terrae poris congelatus in liquorem homogeneum. — — Concludo, argentum vivum constare ex terra et aqua, hujus mundi gravissima et crassissima, optime invicem mixta, et subacta; — — seu si mavis chymice, argentum vivum est sal acetosum naturae mineralis, sic definiente Basilio et Sendivogio; aut juxta meam mentem, argentum vivum constat ex terra tertii generis (vergl. Theil II, Seite 277 f.), nempe ex terra salis acidi; unde imbibit sal urinosum, omneque sulphur pestilens arripit, ut in lue venerea, peste, sublimatione cum sulphure, et sale, videmus, cum quibus quandam habet analogiam. Auch Kunkel ſchloß ſich der ſeit Geber herrſchenden Anſicht an, das Queckſilber entſtehe aus einer zähen, klebrigen Materie; Examen meum colligere aliter non possum, quam eum (mercurium) in aqua primum et sale constare, et in terra generari, quemadmodum in concha margarita, ex viscosa videlicet materia quadam, quae ab aqua primum confecta in fodinarum anfractibus concrescit, ex qua per internum calorem mucilago quaedam generatur, meint er in ſeiner Philosophia chymica (davon das deutſche Original 1677 erſchien). Boerhave ſagt in ſeinen

Elementis chemiae (1732), man kenne ſechs Metalle; das Queckſilber unterſcheide ſich von dieſen weſentlich durch ſeine Flüſſigkeit, und laſſe ſich mit ihnen nur in Beziehung auf ſein Vorkommen, ſeine Schwere und ſeine leichte Verbindbarkeit mit Metallen zuſammenſtellen; ohne das Queckſilber zu den eigentlichen Metallen zu zählen, handelt er es doch unter ihnen ab, zunächſt nach dem Silber. Daß Brandt es 1735 für ein Halbmetall erklärte, daß R. A. Vogel 1755 und Buffon noch 1785 ihm ſeiner hartnäckigen Flüſſigkeit wegen den Charakter eines Metalls abſprachen, wurde ſchon im III. Theil, Seite 95 f., angeführt. — Die letzten Anhänger Stahl's betrachteten das Queckſilber als aus einem erdartigen Beſtandtheil und Phlogiſton zuſammengeſetzt (ſo z. B. Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie 1778, der es jedoch unentſchieden ließ, ob das Phlogiſton oder der von Becher [vergl. Theil III, Seite 101 u. 109] als Mercurialerde bezeichnete hypothetiſche Grundſtoff die Urſache der Flüchtigkeit und Flüſſigkeit des Queckſilbers ſei). Seit Lavoiſier gilt es für einen chemiſch einfachen Körper.

Angaben über die Reinigung und Anſichten über die chemiſche Natur deſſelben.

In dem III. Theile, Seite 100 ff. wurde bereits Mehreres über die angebliche Darſtellung von Queckſilber aus anderen Metallen mitgetheilt; ich will hier noch einige Angaben über die künſtliche Bereitung von Queckſilber nachtragen. Schon Baſilius Valentinus giebt in ſeinem Triumphwagen des Antimonii ein Recept dafür. Sublimirtes Harnſalz, Salmiak, Weinſtein und Eſſig ſollen in einem verſchloſſenen Gefäße einen Monat lang digerirt, der Eſſig dann abdeſtillirt und aus dem Rückſtande, nachdem er mit Terra Veneliana gemiſcht worden, bei ſtarkem Feuer ein Spiritus deſtillirt werden; dieſer Spiritus ſoll auf reguliniſches Spießglanz gegoſſen und die Miſchung zwei Monate lang putrificirt werden; dann ſoll der Spiritus abdeſtillirt und der Rückſtand mit Stahlfeile deſtillirt werden, ſo gehe ein wahrer lebendiger Mercurius über. Später mehrte ſich die Zahl ſolcher Vorſchriften ſehr. Viele davon beruhten auf grober Unwiſſenheit; ſo ſchrieb 1682 J. C. Hanemann in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher über das Queckſilber aus dem Blutſteine, zu deſſen Ausziehung unter anderen Zinnober gebraucht wurde. Juncker ſtellte 1730 in ſeinem Conspectus chemiae viele Angaben zuſammen, nach welchen man Queckſilber aus Metallen erhalten ſollte; nach ihm hat jedoch dieſes künſtliche Queckſilber etwas andere Eigenſchaften als das gemeine, es ſoll ſpecifiſch ſchwerer ſein und ſich mit den Metallen inniger amalgamiren. Er behauptete, jedes Metall gebe

Angebliche künſtliche Darſtellung des Queckſilbers.

Angebliche künstliche Darstellung des Quecksilbers.

Quecksilber, wenn man es fein zertheilt mit Salmiak sublimire, den Sublimat mit dem Rückstande mische und abermals sublimire, den neuen Sublimat und den Rückstand in einem verschlossenen Gefäße mit Essig, Weinsteinsalz und dem flüchtigen Stoff, der bei der Erhitzung von Weinstein übergehe, digerire, dann destillire, und das Destillat mit Salzsäure niederschlage; der Präcipitat könne mit Weinsteinsalz zu laufendem Quecksilber reducirt werden. Solcher Vorschriften finden sich am angezeigten Orte noch viele. Boerhave widerlegte mehrere solcher Angaben (vergl. Theil I, Seite 200), aber noch nach ihm wurden ähnliche Behauptungen vielfach aufgestellt. So theilte noch Macquer in seinem Dictionnaire de chymie (1778) mehrere solcher Vorschriften mit, ohne jedoch den Erfolg zu verbürgen, die er aus Wallerius' (1759 bis 1768 erschienener) Chemia physica und aus des (1685 zu Minden gebornen, 1747 gestorbenen) Jenaer Professors Teichmeyer Institutionibus Chemiae (welche zuerst 1729, dann wieder 1752 publicirt wurden) entlehnte. Mehrere davon — wo Quecksilberpräparate mit in Arbeit genommen wurden, durch den chemischen Proceß aber mehr Quecksilber erlangt werden sollte, als in jenen Präparaten enthalten sei — gründeten sich auf die damalige unvollkommene Kenntniß der quantitativen Zusammensetzung oder auf die Bildung eines Quecksilberamalgams. Anderen Behauptungen mußten die gröbsten Täuschungen zu Grunde liegen; so wurde angegeben, Quecksilber bilde sich, wenn man Eisenfeile ein Jahr hindurch der Luft aussetze, dann fein reibe, von Staub und Unreinigkeiten reinige und wieder ein Jahr hindurch an die Luft setze, und dann destillire; oder wenn man verkalktes Kupfer mit Salmiak gemischt der Luft aussetze und dann mit Seife destillire; oder wenn man Hornblei oder Hornsilber mit Salzsäure mische und einige Wochen digeriren lasse, die Mischung dann mit flüchtigem Laugensalz sättige, wieder einige Wochen digeriren lasse und dann mit schwarzem Fluß und Seife destillire. — Hierher gehören auch die Beobachtungen, die auf einen Quecksilbergehalt des Kochsalzes oder des Vitriolöls oder damit bereiteter Salzsäure schließen lassen, und welche manchmal künstliche Erzeugung von Quecksilber annehmen ließen. Boyle gab bereits an, in einer Mischung von Blei und Salzsäure, die einige Zeit in seinem Laboratorium gestanden hatte, etwas Quecksilber gefunden zu haben; Kunkel in seinem Laboratorio chymico berichtet, daß er aus Silber und Schwefelsäure Quecksilber gewonnen habe, was aber nicht eintraf, als er sechsmal rectificirte Säure anwandte, seiner Meinung nach, weil das rectificirte

Vitriolöl den Mercur der Metalle feuerbeſtändiger mache, als das nicht rectificirte. Becher ſagt in ſeiner Physica subterranea, er habe Queckſilber aus Kochſalz und Thon erhalten; ebenſo erwähnt Senac in ſeinem Nouveau Cours de Chymie (1723) des Queckſilbers im Kochſalz. Später gab H. M. Rouelle (1777) an, das franzöſiſche Meerſalz enthalte Queckſilber; Prouſt fand 1799 dieſes Metall in verſchiedenen Sorten Salzſäure, und Wurzer gab 1823 an, Queckſilberſublimat bei der Bereitung von Salzſäure aus Kochſalz und Schwefelſäure erhalten zu haben.

Angebliche Fixirung des Queckſilbers.

In dem I. Theile, Seite 199, und in dem II., Seite 227 f., habe ich mitgetheilt, daß früher viele vergebliche Verſuche angeſtellt wurden, das Queckſilber in einen feſten Körper zu verwandeln. Einzelne Vorſchriften erhielten ſich indeß ſehr lange; wie es Juncker in ſeinem Conspectus chemiae 1730 behauptet hatte, ſagte noch Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie 1778: wenn man Queckſilber den Dämpfen von geſchmolzenem Blei ausſetze, oder wenn man es in ſiedendes Leinöl werfe, werde es ſo feſt, daß man daraus kleine Gegenſtände, wie Ringe u. a., verfertigen könne. — Daß das Queckſilber durch Kälte feſt wird, beobachtete zuerſt Braune zu Petersburg in dem Winter 1759 auf 1760; bei ſeinen Verſuchen wurde die nöthige Kälte durch Vermiſchen von Schnee mit Scheidewaſſer hervorgebracht. Dieſe Beobachtung wurde bald beſtätigt; den Gefrierpunkt des Queckſilbers, welcher zuerſt ſehr unrichtig (viel zu niedrig) angegeben wurde, beſtimmte Cavendiſh 1783 genauer nach Verſuchen, welche Hutchins nach ſeiner Anleitung zu Fort Albany an der Hudſonsbai angeſtellt hatte.

Gefrieren deſſelben.

Von dem Queckſilber wurden in verhältnißmäßig früher Zeit viele Verbindungen bekannt; die Urſache war, daß während zweier Zeitalter der Chemie dieſes Metall einen Anhaltspunkt für die herrſchenden Beſtrebungen abgab. Die Alchemiſten beſchäftigten ſich vorzugsweiſe damit, weil ſie dieſen Körper, oder einen ihm ähnlichen und auch ebenſo bezeichneten, für einen Beſtandtheil der Metalle hielten, und glaubten, daß auf der Abänderung des Gehaltes eines Metalls an dieſem Beſtandtheil die Metallverwandlung, das Ziel ihrer Bemühungen, beruhe. Als die Chemie aus den Händen der Alchemiſten in die der mediciniſchen Chemiker überging, und die Aufſuchung kräftig wirkender chemiſcher Heilmittel ein Hauptpunkt chemiſcher Arbeiten wurde, gewann die Unterſuchung der Queckſilberverbindungen neue Wichtigkeit. Viele Präparate dieſes Metalls wurden bekannt, nachdem das Vorurtheil überwunden war, welches während vieler Jahrhunderte die innere

Arzneiliche Anwendung der Queckſilberpräparate.

Arzneiliche Anwendung der Queckſilberpräparate.

Anwendung der Queckſilbermittel verhindert hatte. Schon Dioskorides ſpricht zwar, wie oben angegegeben wurde, von dem Queckſilber in ſeiner Schrift περὶ ὕλης ἰατρικῆς (de medicinali materia), aber ohne anzugeben, gegen was man es als Arzneimittel gebrauche; von dem Zinnober ſagt er, in den Bergwerken, wo derſelbe gefunden werde, ſtoße er einen ſchädlichen Dunſt aus. Zu Plinius' Zeit ſcheint die Anwendung von Queckſilberpräparaten in der Heilkunſt verſucht geweſen zu ſein; dieſer meint, da man einig darüber ſei, daß das hydrargyrum giftig wirke, ſo halte er auch jeden Gebrauch des Zinnobers (woraus das hydrargyrum gewonnen wurde) in der Medicin für verwegen, ausgenommen allenfalls die äußerliche Anwendung. Lange wurden auch ſolche Mittel, wenn überhaupt, nur äußerlich und von Wenigen verſucht, da allgemein, und namentlich auf Galen's Autorität hin, jedes Queckſilberpräparat unbedingt als Gift betrachtet wurde. Bis zu dem 15. Jahrhundert erwähnen nur Wenige der äußerlichen Anwendung des Queckſilbers. So Rhazes im Anfange des 10. Jahrhunderts einer Queckſilberſalbe; ebenſo Gilbert aus England, welcher in der zweiten Hälfte des 13 Jahrhunderts ein compendium medicinae ſchrieb, und darin Queckſilberſalben mit Zuſatz von geſtoßenem Senf bereiten lehrte: Arnoldus Villanovanus, gegen das Ende deſſelben Jahrhunderts, ſprach in ſeinem Breviario von einer aus Queckſilber durch Reiben mit Speichel bereiteten Salbe, welche die Krätze und den Ausſatz heilen ſollte, und er kannte den Speichelfluß, der auf den länger fortgeſetzten Gebrauch derſelben folgt. Innerliche Anwendung von Queckſilberpräparaten machte Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert; er meldet in ſeiner Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen, aus dem Queckſilber werden Wunderarzneien bereitet, und in ihm ſei das höchſte Arcanum menſchlicher Geſundheit verborgen; doch ſei der Mercurius zu dieſem Zwecke beſonders zu präpariren; der flüchtige diene nur äußerlich, der fixe aber innerlich. Auf eine nähere Beſchreibung der gemeinten Präparate geht er hier nicht ein; undeutlich iſt auch die Vorſchrift zur Erlangung eines spiritus mercurii, welche er in dem Tractat von natürlichen und übernatürlichen Dingen giebt, wo er den danach zu erhaltenden Körper als ein Hauptmittel gegen die verſchiedenartigſten Krankheiten rühmt. In der Auffaſſung der Mittel, welche Baſilius als mercurialiſche bezeichnet, muß man indeß vorſichtig ſein, da ſie oft nichts Mercurialiſches an ſich hatten, als den Namen; mit Beſtimmtheit laſſen ſich indeß nach der gegebenen Beſchreibung der Aetzſublimat, das ſalpeter-

ſaure Queckſilber u. a. erkennen. Obgleich Baſilius ſchon auf diejenige Wirkſamkeit der Queckſilbermittel aufmerkſam machte, welche ſpäter auch die abgeſagteſten Feinde der chemiſchen Heilmittel zu Gunſten der Mercurialarzneien eine Ausnahme machen ließ, — die Wirkſamkeit gegen die Syphilis — blieb doch ſein Vorgang, dieſe Mittel auch innerlich zu geben, in der nächſten Zeit ohne Nachfolger, da noch immer von den Arabiſten ſowohl als von den Galeniſten jede arzneiliche Verordnung des Queckſilbers verdammt wurde. Lauten Widerſpruch erfuhren an dem Ende des 15. *) und in den erſten Decennien des 16. Jahrhunderts die wenigen Aerzte, welche gegen die genannte Krankheit mit Fett bereitete Queckſilberſalbe anzuwenden ſich erkühnten; den innerlichen Gebrauch dieſes Metalls wagte damals nur der algieriſche Seeräuber Barbaroſſa, welcher von einem jüdiſchen Arzte die Vorſchrift zu den lange noch nach ihm benannten (fein zertheiltes metalliſches Queckſilber enthaltenden) Pillen erhalten hatte. Bald aber wurde dieſe Anwendung der Mercurialpräparate verbreiteter durch Paracelſus, welcher mineraliſchen Turpeth, Aetzſublimat und andere ſolche Verbindungen als innerliche Mittel verordnete und anpries. So ſehr auch die von ihm angegriffene, den hergebrachten Lehrmeinungen treu anhängende Partei zuerſt auch gegen ſolche Kühnheit eiferte, nahmen doch bald Viele, ſelbſt von dieſer Partei, die Anwendung der Queckſilberarzneien in Schutz; in Bezug auf dieſe Heilmittel trat zuerſt eine Annäherung zwiſchen den Anſichten der Anhänger und der Gegner Paracelſus' ein. Die Folge war, daß eine große Menge von Aerzten ſich beſtrebte, aus dem Queckſilber neue wirkſame Arzneien zu bereiten, ſo daß unter allen Metallen es wohl, neben dem Antimon, das Queckſilber iſt, welches von dem pharmaceutiſchen Standpunkte aus früher am meiſten bearbeitet wurde. Auch die chemiſche Erkenntniß des Queckſilbers zog von dieſen Beſtrebungen reichen Gewinn; aus der Unzahl von Verbindungen, in welche man dieſes Metall zu bringen ſuchte, können indeß nur die in chemiſcher Beziehung vorzugsweiſe wichtigen hier Beſprechung finden. Schon vor der Zeit, wo die pharmaceutiſche Chemie die Kenntniß der chemiſchen Verhältniſſe des Queckſilbers erweiterte, waren

Arzneiliche Anwendung der Queckſilberpräparate.

*) Ein italieniſcher Arzt, Jacobus Berengarius Carpenſis (ſpäter Profeſſor der Medicin zu Padua), der ſich bei dem Heere Carl's VIII. von Frankreich befand, als dieſes Neapel belagerte (1495), ſoll damals, und nach der Meinung Einiger zuerſt, das Queckſilber gegen die Syphilis äußerlich gebraucht haben.

übrigens von den Alchemiſten mehrere wichtige Verbindungen dieſes Metalls entdeckt worden.

Queckſilberoxyd. Das Queckſilberoxyd findet ſich zuerſt bei Geber erwähnt, und zwar das durch längeres Erhitzen des Metalls entſtehende. Die Bildung dieſes Körpers betrachtete er, wie ſchon im III. Theile (Seite 104) angegeben wurde, als auf dem Austreiben eines feuchten Beſtandtheils aus dem Queckſilber beruhend; ſchwaches Feuer vermöge dieſen Beſtandtheil nicht zu verjagen, und kurze Zeit dauerndes ſtarkes auch nicht, weil die Miſchung des Queckſilbers zu gleichförmig ſei. Zu den am eben angeführten Orte mitgetheilten Ausſprüchen Geber's will ich hier noch folgende nachtragen, die gleichfalls ſeiner Summa perfectionis magisterii entnommen ſind: Ingenium coagulationis argenti vivi cogitaverunt quidam fore per conservationem illius in igne temperato, qui cum illud putassent coagulasse, post remotionem ejus ab igne invenerunt illud fluere sicut prius: per hoc ergo in stuporem adducti sunt et in admirationem vehementem, arguentes, ad hoc perveniri non posse. Alii vero necessario ex principiis naturalibus supponentes humidum quodlibet ab ignis calore in siccitatem converti, conati sunt perseverantiae instantia continuare illius conservationem in igne, et per hanc continuationem ad hoc pervenerunt, ut ex eis aliqui in album, aliqui vero in rubeum converterint lapidem (feſten Körper überhaupt), aliqui vero in citrinum. — — Asperitas ignis aqueitatem mercurii de facili removet, et hoc fit per vas, cujus figura sit multae longitudinis, in quo inveniens refrigerium locum adhaerentiae inveniat et quietis in ejus spondilibus, per suam longitudinem et non fugae viam, quousque iterata vice ad illius fundum praecipitetur, multa caliditate ignitionis, cum reiteratione multa, quousque fiat fixum. Geber warnt auch vor zu ſtarkem Feuer; die Eigenſchaften des entſtehenden Körpers beſchreibt er weiter nicht genauer.

Geber ſagt noch, man mache den Mercur feſt per ablationem totius humidi innati (auf die vorbeſchriebene Weiſe) oder per inspissationem ipsius humidi. Ob dieſer letztere Ausſpruch auf Bildung von Queckſilberkalk auf naſſem Wege geht, will ich nicht entſcheiden. — Dieſes Präparat ſtellte durch Erhitzen von ſalpeterſaurem Queckſilber ſchon Raymund Lull dar. Er lehrt Scheidewaſſer durch Deſtillation von Vitriol, Salpeter und Zinnober machen, wie dies im III. Theile, Seite 227, angegeben wurde,

und giebt in ſeinen Experimentis die Vorſchrift: In hac aqua (forti) dis- Queckſilberoxyd.
solve Mercurium, et pone tantum aquae, ut omnino dissolvatur totum; postea per cineres (im Aſchenbad) separabis aquam. Ultimo ignem augebis, donec rubicundus permaneat Mercurius praecipitatus.

Beide Bereitungsweiſen, durch bloßes Feuer und durch Calciniren des ſalpeterſauren Queckſilbers, ſind allen ſpäteren Chemikern bekannt. Das Präparat wurde meiſt als Mercurius oder hydrargyrus praecipitatus ruber bezeichnet. Libavius ſagt ſchon in ſeiner Alchymia (1595), dieſer Körper ſei facili opera ad vivum revocabilis. Beſtimmter gab Boyle in ſeiner Abhandlung of the mechanical origin and production of fixedness (1675) an, bei etwas zu ſtarker Hitze werde der Queckſilberkalk wieder zu metalliſchem Queckſilber. Daß er bereits behauptete, der erſtere Körper bilde ſich, indem das metalliſche Queckſilber etwas aufnehme, was er mit feuriger oder ſalziger Materie verglich, wurde ſchon im III. Theile, Seite 122 f., angeführt. (So behauptete auch L. Lemery in den Pariſer Memoiren für 1712, die rothe Farbe des im Feuer verkalkten Queckſilbers beweiſe, daß Feuertheilchen darin enthalten ſeien.) Wie aber vor Boyle die Anſicht geherrſcht hatte, das Queckſilber gehe durch Verluſt ſeines feuchten Beſtandtheils in rothen Präcipitat über, ſo glaubte man nachher, dieſer Körper entſtehe, indem das metalliſche Queckſilber ſein Phlogiſton verliere. Wie wichtig Bayen's Entdeckung (1774), daß dieſer Präcipitat ſich in verſchloſſenen Gefäßen durch bloße Temperaturerhöhung unter Gasentwicklung reduciren laſſe, und Lavoiſier's damit zuſammenhängende Arbeiten für die Theorie der Chemie geworden ſind, wurde in dem III. Theile, Seite 145 ff., betrachtet. — Erwähnt mag hier noch werden, daß zwiſchen Baumé und Cadet 1774 eine Discuſſion ſtatthatte, indem der erſtere behauptete, rother Queckſilberkalk könne ohne Reductionsmittel nicht metalliſirt werden, ſondern ſublimire unverändert, während Cadet vertheidigte, er werde ſchon durch ſtarke Hitze zu Metall; durch Commiſſäre der Pariſer Akademie wurde der Streit, zu Gunſten Cadet's, entſchieden.

Die Erkenntniß einer niedrigeren Oxydationsſtufe des Queckſilbers, als Queckſilberoxydul.
der rothe Präcipitat iſt, wurde durch die Beobachtungen über die Verſchiedenheit der kalt oder warm bereiteten Auflöſung des Queckſilbers in Salpeterſäure vorbereitet. N. Lemery bemerkte ſchon in ſeinem Cours de chymie (1675), wenn man weißen Präcipitat aus Queckſilberlöſung mit Kochſalzwaſſer machen wolle, ſolle man Queckſilber in Salpeterſäure auflöſen, sans

Queckſilberoxydul. mettre le vaisseau sur le feu; als Grund giebt er nur an, der Niederſchlag werde ſonſt nicht ſo weiß. Beſtimmt machte auf die Verſchiedenheit der kalt oder heiß bereiteten Queckſilberlöſung zuerſt Bergman aufmerkſam, in ſeinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorleſungen Scheffer's (1775); er zeigte, daß beide Auflöſungen mit Reagentien behandelt verſchiedene Niederſchläge geben. Damals bereits nahm man an, die Auflöſung des Queckſilbers in kalter Salpeterſäure erfolge unter geringerem, die in heißer unter größerem Verluſte an Phlogiſton. Dieſe Auffaſſung, daß in der erſteren Auflöſung das Queckſilber in einem dem metalliſchen näher ſtehenden Zuſtande, als in der letzteren, enthalten ſei, wurde ſpäter richtiger ſo ausgedrückt, in der erſteren ſei das Queckſilber ſchwächer, in der letzteren ſtärker oxydirt enthalten.

Schwefelqueckſilber. Der Zinnober war den Alten bekannt. Theophraſt (um 300 vor Chr.) ſagt in ſeiner Schrift *περὶ λίθων* (über Mineralien), es gebe natürlichen und künſtlichen Zinnober (*κιννάβαρι*); der natürliche komme in Spanien vor, er ſei hart und wie ein Stein; auch finde er ſich in Kolchis. Der künſtliche komme von einem einzigen Orte in Epheſus; er ſei ein feiner glänzender rother Sand, welcher geſchlämmt werde. Ein gewiſſer Kallias aus Athen habe, etwa neunzig Jahre vor Theophraſt's Zeit, in dem glänzenden Sande Gold vermuthet, und deshalb ihn geſchlämmt, ſtatt des Goldes aber die ſchöne Farbe erhalten. Daß ſpäter der Zinnober mit der Mennige vielfach verwechſelt wurde, habe ich bereits (Seite 132 f. dieſes Theils) erwähnt. Dioskorides nennt den eigentlichen Zinnober manchmal *κιννάβαρι* (ſo in der oben, Seite 173, mitgetheilten Vorſchrift zur Bereitung des Queckſilbers); wo er aber ſpeciell über *κιννάβαρι* handelt, braucht er dieſe Bezeichnung für Drachenblut, und ſagt, daß Viele irrthümlich glauben, *κιννάβαρι* und *ἄμμιον* ſeien daſſelbe. Das letztere werde in Spanien bereitet, aus einem Mineral, welches dem ſilberhaltigen Sande beigemengt ſei; bei der Behandlung in einem Ofen nehme es die blühendſte und feurigſte Farbe an. In den Bergwerken ſtoße es einen ſchädlichen Dunſt aus, und deshalb umhüllen die Bergleute das Geſicht mit Blaſe, damit ſie zwar ſehen können, aber nicht die verderbliche Luft einathmen. Dieſe Angaben ſcheinen auf Zinnober und eine Sublimation deſſelben zu gehen, doch ließe ſich vielleicht, was Dioskorides zuerſt angiebt, auch auf eine Darſtellung von Mennige beziehen. Plinius bezeichnet den

Zinnober als minium; cinnabaris bedeutet auch bei ihm Drachenblut. — Der Zinnober wurde von den Alten hauptſächlich als Malerfarbe benutzt; H. Davy fand ihn in dem Anſtrich der Zimmer eines antiken Gebäudes. Schwefelqueckſilber.

Wenden wir uns jetzt zu den erſten Beobachtungen über die künſtliche Bildung des Zinnobers, nicht in dem Sinn, wie Theophraſt von künſtlichem, d. h. gereinigtem, Zinnober ſpricht, ſondern über die Darſtellung dieſes Körpers aus ſeinen Beſtandtheilen. Schon bei den Alexandrinern finden ſich hierher gehörige Angaben; die *φυσικὰ καὶ μυστικά* des angeblichen Demokrit (welche vor 400 nach Chr. geſchrieben ſind) ſchreiben neben einer Menge anderer Subſtanzen auch Schwefel vor, um Queckſilber zu fixiren oder feſt zu machen. Beſtimmter giebt Geber im 8. Jahrhundert in ſeiner Summa perfectionis magisterii an: Sulfur Mercurio associatum et assatum per sublimationem fit usifur (ſo hieß der Zinnober oft; uzifur, dicitur cinnabaris, erklärt das 1657 erſchienene Lexicon chimicum des Engländers Johnſon). Im 13. Jahrhundert ſagt Albertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis: argentum vivum cum sulfure sublimatum convertitur in pulverem rubeum splendentem. Allen Späteren iſt dieſe Bereitungsweiſe bekannt; zu Agricola's Zeiten wurde ſchon der Zinnober zu Venedig im Großen künſtlich dargeſtellt.

Als Beſtandtheile des Zinnobers ſcheint Geber nach der oben angeführten Stelle Queckſilber und Schwefel betrachtet zu haben, und dieſe Anſicht blieb lange die unbeſtrittene. So meint Libavius in ſeiner Alchymia (1595): Cinnabaris est magisterium compositum ex hydrargyro et sulphure una commistis, et sublimatione in massam sanguineam unitis; ebenſo urtheilt er von der Zerlegung deſſelben durch Erhitzen mit kohlenſaurem Kali: Cinnabarin alii cum tartaro calcinato miscent sublimantque, unde segregatur in sua principia, seu membra, ex quibus fuit constituta, und in dem zweiten Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae (1606) definirt er: Cinnabaris est corpus minerale, constans potissimum sulphure et argento vivo mutuo comprehensis. Auch Kunkel glaubte in ſeinen »chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), der Zinnober enthalte Schwefel; Stahl, in dem Specimine Becheriano (1702) und in den »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) hielt es für erwieſen, daß des Zinnobers alleinige Beſtandtheile Queckſilber und Schwefel ſeien; ebenſo Boerhave in ſeinen Elementis Chemiae (1732) und viele Andere. Der däniſche Leibarzt Joh. Sam. Carl zeigte 1708

Schwefelqueckſilber.

in den Schriften der deutſchen Naturforſcher, daß der natürliche, der künſtliche und der (bei Deſtillation von Sublimat mit Schwefelantimon ſich bildende) Spießglanzzinnober, welche man bis dahin, namentlich in mediciniſcher Wirkung, für verſchieden gehalten hatte, derſelbe Körper ſind, und beſtimmte die Zuſammenſetzung zu 6 Theilen Queckſilber auf 1 (richtiger iſt auf 0,96) Theil Schwefel. — Becher meinte dagegen in ſeiner Physica subterranea (1669), der Zinnober enthalte Queckſilber und den erdartigen Beſtandtheil des Schwefels; cinabrium argentum vivum est, intermixta communis sulphuris terra. N. Lemery wiederum behauptete in ſeinem Cours de chymie (1675), in dem Zinnober ſei die Säure des Schwefels an Queckſilber gebunden, und darauf beruhe es, daß der erſtere Körper feſt ſei; la partie la plus acide du soulfre penetre le mercure, et lie tellement ses parties, qu'elle arreste l'agitation, en laquelle elles estoient; er erklärte die Zerſetzung des Zinnobers bei dem Erhitzen mit Kalk aus der Anziehung des Kalkes zu der Schwefelſäure im Zinnober. Eine der ſeinigen ähnliche Anſicht wurde ſpäter dadurch hervorgerufen, daß man den Unterſchied zwiſchen dem ſchwarzen und dem rothen Schwefelqueckſilber als auf verſchiedener chemiſcher Conſtitution beruhend anſehen wollte; die Schwierigkeit, die Verſchiedenheit dieſer Körper zu erklären, wurde noch vergrößert durch die Erkenntniß der Bildung des Zinnobers auf naſſem Wege.

Das ſchwarze Schwefelqueckſilber lehrte zuerſt Turquet de Mayerne, im Anfange des 17. Jahrhunderts, durch Zuſammenreiben von warmem Queckſilber mit geſchmolzenem Schwefel darſtellen; es durch Zuſammenreiben von Queckſilber mit feſtem Schwefel zu bereiten, ſchrieb zuerſt der Engländer Walther Harris in ſeiner Schrift de morbis acutis infantum (1689) vor Das Präparat wurde als Aethiops mineralis oder mercurialis, mineraliſcher oder Queckſilbermohr, benannt, und je nach der Bereitung als Aethiops Turqueti oder Harrisii, oder als Aethiops empyros oder apyros (mit oder ohne Feuer, d. i. Schmelzung des Schwefels, dargeſtellter). Das auf naſſem Wege (aus Queckſilber oder Queckſilberkalk mit Kalkſchwefelleber) gebildete ſchwarze Schwefelqueckſilber kannte der Erfurter Profeſſor Ludolf, der deſſelben in ſeiner »vollſtändigen und gründlichen Einleitung in die Chymie« (1752) erwähnt. Das durch Fällen geſättigter Queckſilberſolution mit einer Löſung von Schwefel in Aetzlauge dargeſtellte empfahl J. C. Jacobi 1757 in den Schriften der deutſchen Naturforſcher als Arzneimittel, unter der Bezeichnung pulvis hypnoticus;

meiſtens wurde es als pulvis hypnoticus oder nărcoticus Krielii benannt, nach einem Holländer Kriel, der es 1770 in den Schriften der Haarlemer Societät beſonders anpries. Schwefelqueckſilber.

Wie ſich Zinnober auf naſſem Wege bilden kann, beſchrieb zuerſt Gottfried Schulz 1687 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher (ein halbes Quentchen Queckſilber ſollte mit einem Loth von Boyle's flüchtiger Schwefeltinctur [vergl. Theil III, Seite 251] gemiſcht und lange geſchüttelt werden). Derſelben Bildungsweiſe des Zinnobers erwähnt Fr. Hoffmann in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum (1722), und Wiegleb machte in ſeinen »kleinen chemiſchen Abhandlungen« (1767) wieder darauf aufmerkſam. Baumé zeigte in ſeiner Chymie experimentale et raisonnée (1773), daß flüchtige Schwefelleber nicht nur das metalliſche Queckſilber zu Zinnober macht, ſondern auch den ſchwarzen Niederſchlag, den ſie mit Queckſilberlöſungen oder Queckſilberſalzen hervorbringt, und daß die Löſung von Kaliſchwefelleber langſamer als flüchtige Schwefelleber wirkt. Sennebier behauptete in ſeinen Essais analytiques sur l'air inflammable (1784), der Niederſchlag aus Sublimat oder einem andern Queckſilberſalz mit Schwefelwaſſerſtoff verändere ſich bei lange fortdauernder Einwirkung dieſes Gaſes in Zinnober. Endlich entdeckte Kirchhoff in Petersburg 1797 die nach ihm benannte Methode, den Zinnober auf naſſem Wege darzuſtellen.

Zu Stahl's Zeit ſcheint bereits bekannt geweſen zu ſein, daß der Zinnober durch Erhitzung ſchwarz gemacht werden kann; ſo nur läßt es ſich erklären, wie er ſich in ſeinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure« (1718) darüber wundern kann, daß Einige warnen, »man ſolle den Zinnober durch allzuſtarkes Feuer nicht verbrennen, als wovon er ſchwarz werde; da nicht allein das Gegentheil zu ſeiner ſchönſten Röthe gereichet, ſondern ſeine Schwärze von nichts anders, als dem noch zuviel dabei ſteckenden Schwefel herkommet«. Stahl nahm alſo an, in dem ſchwarzen Schwefelqueckſilber ſei mehr Schwefel enthalten, als in dem rothen. Später glaubte man, das erſtere ſei eine loſere, das zweite eine innigere Verbindung derſelben Beſtandtheile; ſo Macquer in ſeinem Dictionnaire de chymie (1778), und noch Fourcroy in der fünften Auflage ſeiner Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1793). In ſeinem Système des connaissances chimiques (1801) dagegen erklärte Fourcroy den Zinnober für geſchwefeltes Queckſilberoxyd und den Queckſilbermohr für ein

Schwefelqueck-silber.

weniger oxydirtes geschwefeltes Queckſilber; Vauquelin und mehrere andere Chemiker traten dieſer Anſicht bei, und zwar behauptete der erſtere, in einer Abhandlung über die Schwefelmetalle 1801, Schwefel verbinde ſich mit Queckſilber nicht innig, der Queckſilbermohr ſei eher ein Gemiſche als eine wahre Verbindung, ſei aber das Queckſilber oxydirt, ſo verbinde ſich der Schwefel ſehr innig damit, und der Zinnober verdanke die rothe Farbe ſeinem Sauerſtoffgehalt. Berthollet war in ſeiner Abhandlung über den Schwefelwaſſerſtoff 1796 der Anſicht, in dem ſchwarzen Schwefelqueckſilber ſei Schwefelwaſſerſtoff enthalten, es ſei sulfure hydrogèné de mercure, während der Zinnober sulfure de mercure ohne andere Beimiſchung ſei. Bucholz hielt 1801 den Zinnober für ſchwefelwaſſerſtoffſaures Schwefelqueckſilber, und den Queckſilbermohr für bloßes Schwefelqueckſilber, in welcher Meinung ihm Trommsdorff beitrat, der früher (1796) geglaubt hatte, Zinnober ſei Schwefelqueckſilber und Queckſilbermohr geſchwefeltes Queckſilberoxyd. Proust vertheidigte 1801, daß der Zinnober nur aus Queckſilber und Schwefel beſtehe, und 1803 publicirte auch Bucholz eine Reihe von Verſuchen, um zu zeigen, daß der Zinnober ſauerſtofffrei ſei; 1809 behauptete er, der durch directe Vereinigung von Schwefel und Queckſilber kalt bereitete Queckſilbermohr ſei ein Gemenge von Schwefel und Queckſilberoxydul, der heiß bereitete eine Verbindung aus denſelben Körpern, worin nur vielleicht das oxydirte Queckſilber ärmer an Sauerſtoff ſei, und der aus Queckſilberlöſung mit Schwefelwaſſerſtoff oder Schwefelalkalien entſtehende Präcipitat ſei waſſerſtoffhaltiges Schwefelqueckſilber oder hydrothionſaures Queckſilber. Seguin bewies nochmals 1814, daß im Zinnober kein Sauerſtoff iſt; den Unterſchied zwiſchen dem ſchwarzen und dem rothen Schwefelqueckſilber erläuterten erſt die der neueren Zeit angehörigen Unterſuchungen von Fuchs über den Amorphismus.

Schwefelſaures Queckſilberoxyd.

Schwefelſaures Queckſilber (Oxyd oder Oxydul? es ſind keine Verhältniſſe angegeben) bereitete ſchon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert; ſein Liber lucis enthält die Stelle: Cum spiritu vitrioli Romani fit magnum adminiculum, ad congelandum Mercurium in substantia, et facit ipsum album sicut nivem. — Das baſiſche ſchwefelſaure Queckſilberoxyd kannte ſchon Basilius Valentinus, der in dem vierten Buche ſeines letzten Teſtaments, worin er die »Handgriffe« lehrt, vorſchreibt, Queckſilber in Schwefelſäure, die mit etwas Salpeterſäure verſetzt

ſei, aufzulöſen, die Solution zur Trockne zu bringen, und den Rückſtand mit deſtillirtem Waſſer wohl auszuſüßen. In der Paracelſiſchen Schule wurde dies Salz meiſt mineraliſcher Turbith oder Turpeth genannt, aber dieſe Bezeichnung geht nicht immer auf das erwähnte Salz; ſo giebt Mynſicht in ſeinem Armamentario medico-chymico (1631) dieſe Benennung dem Niederſchlag aus Sublimatlöſung mit Weinſteinſalz, wenn er ausgeſüßt und mit Honigwaſſer digerirt, und Weingeiſt darüber abgebrannt worden iſt; Andere bezeichneten ſo das Queckſilberoxyd, welches durch Erhitzen des ſalpeterſauren Salzes dargeſtellt iſt. Libavius braucht in ſeiner Alchymia (1595) das Wort Turpeth als Gattungsnamen für ſehr verſchiedene Arten von Körpern; er definirt: Turpethum est coagulum specificum fixum, und nennt als dahin gehörig mehrere Subſtanzen, welche nicht durch eigentlich fällende Reagentien (wie Alkalien), ſondern durch Verjagen des Löſungsmittels und nachheriges Waſchen dargeſtellt ſind. Ueber die eigentliche Bedeutung des Wortes Turpeth theilt Libavius mit: Vox Turpethi ex Arabum sermone, quo seu corticem herbae ferulaceae seu radicem signat, in chymiam irrepsit, propter conformem fortassis effectum, qui deprehensus est in mercurio certis modis in arcanum redacto. Itaque etiam ne quis vegetale turbith intelligeret, adjecerunt minerale. Schwefelſaures Queckſilberoxyd.

Das Queckſilberchlorid ſtellte Geber bereits dar. In ſeiner Schrift de inventione veritatis giebt er dafür folgende Anweiſung: Argentum vivum sic sublima. Sume de eo libram unam, vitrioli rubificati libras duas, aluminis rochae calcinati libram unam, et salis communis libram semis, et salis petrae quartam partem, et incorporatum sublima, et collige album, densum, clarum et ponderosum, quod circa vasis sponditia inventum fuerit, et serva, ut tibi de aliis scripsimus. Sed si in prima sublimatione inventum fuerit turbidum vel immundum, quod tibi accidere poterit propter tuam negligentiam, illud cum eisdem fecibus noveris iterum sublimare, et serva. Eine ähnliche Vorſchrift gab Albertus Magnus in ſeiner Schrift Compositum de compositis, doch ließ er den Alaun und den Salpeter weg. Zu Baſilius Valentinus' Zeiten war der Sublimat ſchon Handelswaare; dieſer Scheidekünſtler hielt indeß bereits die Salzſäure für einen Beſtandtheil dieſes Körpers, und er wußte, daß aus der Löſung deſſelben durch Eiſen metalliſches Queckſilber Queckſilberchlorid.

Queckſilberchlorid. ausgeſchieden wird. In der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« ſagt er: Recipe Mercurii sublimati, wie man ihn bei den Krämern zu kauffen pfleget, und vom Vitriol und Saltz ſublimirt worden; denn der ☿« (Merkur) »führet die quintam essentiam spiritus salis in der sublimation mit auf. — — Den Mercurium sublimatum reibe gar klein, leg ihn auf ein Eiſenblech ganz dünn auseinander gebreitet in Keller, laß es etliche Tag und Nacht ſtehen, ſo fleußt ein Waſſer davon, auch revificirt ſich der ☿.« Heiß bereitete ſalpeterſaure Queckſilberlöſung zur Trockne abzudampfen, und das zurückbleibende Salz mit calcinirtem Vitriol und Kochſalz zu ſublimiren, ſchrieb N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) vor. — Die Bereitungsweiſe aus ſchwefelſaurem Queckſilberoxyd und Kochſalz lehrte zuerſt Kunkel in ſeinem Laboratorio chymico (welches 1716 publicirt wurde); er ſagt: »der beſte Mercurius sublimatus, ſo in der Chymie zu gebrauchen und mir gefallen, iſt dieſer, wann ich ein recht hoch von aller Phlegma geſchiedenes Oleum Vitrioli nehme, mit dem Mercurio vivo ana, oder ſo es nicht wohl rectificiret, ein Theil Mercurii und anderthalb Theil des Olei, und ziehe ſolch oleum davon, bis der Mercurius aller coaguliret iſt. Dieſen weißen Praecipitat mit Sale communi ana sublimiret, giebt einen ſchönen corrosiviſchen Sublimat.« Dieſelbe Methode beſchrieb der Franzoſe Boulduc in den Pariſer Memoiren für 1730 als neu. — Sublimat auf naſſem Wege lehrte Monnet in den Schriften der Stockholmer Akademie 1771 darſtellen; aus einer Miſchung von Queckſilberſolution und Kochſalz ſchieße Sublimat an, ebenſo bei dem Erkalten einer Miſchung der heißen Löſung des Queckſilbers in Salpeterſäure mit Salzſäure.

Baſilius Valentinus hatte ſchon die Salzſäure als einen Beſtandtheil des Aetzſublimats betrachtet; nach ihm glaubten viele Chemiker, wegen der Bereitung dieſes Präparats mit Vitriol, es ſei darin Vitriolöl enthalten, und dieſes verurſache das Aetzendſein. N. Lemery widerlegte 1709 dieſe Anſicht. Boerhave urtheilt von dem Sublimat, welchen er als ein Vitriolum (Metallſalz, vergl. Theil III, Seite 64 f.) bezeichnet, in ſeinen Elementis chemiae: Basis hujus Vitrioli Argentum vivum purissimum, altera pars est spiritus Salis marini omnium meracissimus, qui ulla arte fieri potest, hic forma solida existens. Daß der Sublimat längere Zeit als eine Verbindung von Salzſäure mit metalliſchem Queckſilber angeſehen, und wie dieſe Anſicht berichtigt wurde, haben wir im III. Theile, Seite 79 ff. betrachtet.

Das reguliniſche Queckſilber und der Sublimat wurden als Mercurius vivus und Mercurius sublimatus unterſchieden, aber die verworrene Sprache der Alchemiſten ließ ſie den letzteren manchmal ſelbſt als Mercurium vivum sublimatum bezeichnen. So ſagt Baſilius Valentinus in einer Stelle ſeiner »Handgriffe«, welche dadurch intereſſant iſt, daß in ihr der Präcipitation des metalliſchen Queckſilbers aus Sublimatlöſung durch ſchweflige Säure (ein Gemiſch von dieſer und von Schwefelſäure wurde durch Deſtillation kupferhaltigen Vitriols als spiritus vitrioli erhalten) erwähnt wird: »Nimm Mercurium vivum, der ſiebenmal sublimirt und ſchneeweiß iſt, ein halbes Pfund, reib und ſtoß ihn aufs kleinſte, und geuß darauf eine gute Quantität ſcharfen Eſſig, ſeuds über dem Feuer eine gute Stunde oder mehr, — — hebe es vom Feuer, laß es kalt werden, und den Mercurium wohl zu Boden ſitzen, bis der Eſſig ganz lauter worden; will ers nicht bald thun, ſo tröpfle ein wenig spiritum Vitrioli in den Eſſig, der ſchlägt es nieder, denn der Vitriol ſchlägt nieder Mercurium vivum; — — geuß alsdann den Eſſig ab vom Niederſchlag, ſo findeſt du den Mercurium wie einen kalten Schlich«. — Sonſt wurde der Sublimat ſeiner heftigen Wirkungen wegen manchmal auch als Draco bezeichnet, und als ein vorzügliches Mittel, den reguliniſchen Zuſtand vieler Metalle zu vernichten, auch als mors oder malleus metallorum. Queckſilberchlorid.

Viele Beſorgniſſe erregte in den beiden letzten Jahrhunderten der Verdacht, der meiſte käufliche Sublimat ſei mit Arſenik verfälſcht. Ein Deutſcher, Jeremias Barth, von welchem 1615 Anmerkungen zu Beguin's Tirocinium chemicum herauskamen, brachte zuerſt dieſe Meinung auf; er verſicherte, wo man den Sublimat im Großen bereite, ſetze man gleichviel weißen Arſenik hinzu, denn dadurch ſublimire er ſchneller und werde ſchwerer. Glaſer in ſeinem Traité de chymie (1663) und mehrere Andere leugneten zwar die Möglichkeit einer ſolchen Verfälſchung, aber der Glaube daran war allgemein; namentlich ſprachen ihn Boyle in ſeiner Abhandlung de infido experimentorum successu (1661) aus: quod sublimatum admisto arsenico fucari soleat, vulgo notissimum est, und N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675): On rencontre souvent dans les boutiques des Droguistes du Sublimé corrosif fait avec l'arsenic. Or pour en estre asseuré, il ne faut que le frotter avec un peu de sel de Tartre; s'il noircit il y a infailliblement de l'arsenic, au contraire s'il jaunit, il est bon. Daß man aus dieſer Erſcheinung nicht auf

Queckſilberchlorid. einen Arſenikgehalt ſchließen dürfe, behauptete zuerſt Barchuſen in ſeiner Pyrosophia (1696), ebenſo Boulduc in einer der Pariſer Akademie 1699 vorgelegten Arbeit (der jedoch in einigen Nebenſachen von Barchuſen abwich) und L. Lemery 1734, welcher zeigte, daß ſchwarze Färbung hauptſächlich dann eintritt, wenn der Sublimat weniger ätzend (mit Calomel verunreinigt) iſt. Doch erhielt ſich das einmal verbreitete Vorurtheil ſo lange, daß noch Wiegleb, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, daſſelbe bekämpfen mußte.

Queckſilberchlorür. Die älteren Vorſchriften zur Bereitung des Sublimats weichen in Beziehung auf die anzuwendende Menge Queckſilber ſo von einander ab, daß gewiß oft Gemenge aus Calomel und Sublimat, manchmal auch nur das erſtere, erhalten wurden, und die Bezeichnung Mercurius sublimatus ging auf beide Präparate. Man unterſchied ſie hauptſächlich in mediciniſcher Beziehung, und das Calomel ſcheint ſchon im 16. Jahrhundert arzneilich angewandt worden zu ſein. Quercetanus ſoll ſich deſſelben bedient haben; wenigſtens wurde es im 17. Jahrhundert oft als Panchymachogum Quercetani (auch als Panchymachogum minerale) bezeichnet. Libavius ſagt in dem Regiſter zu dem II. Theile ſeiner Commentarien (1606), als aquila alba werde auch ein liquor viscosus ex sublimato albo philosophice praeparato bezeichnet (ſonſt bedeutete aquila alba jeden weißen Körper, welcher auffliegen, d. i. ſublimiren, kann, namentlich den Salmiak, ſeit dem 17. Jahrhundert aber vorzugsweiſe das Calomel). Verſteckt beſchrieb die Zubereitung des Calomels Oswald Croll 1608 in ſeiner Basilica chymica, offen in demſelben Jahre Beguin in ſeinem Tirocinio chemico (nach dieſem ſollen Sublimat, metalliſches Queckſilber und rothcalcinirtes Eiſen ſublimirt werden). Das Präparat wurde zu jener Zeit als Draco mitigatus oder Manna metallorum bezeichnet, auch als Mercurius dulcis (ſo heißt er namentlich bei Sylvius de le Boë) und als verſüßter Sublimat (sublimé doux heißt er bei N. Lemery, aber außerdem auch aquila alba, und Macquer gab noch 1778 an, der letztere Name ſei der gebräuchlichſte). Ueber die unpaſſende Bezeichnung Calomel (καλομελας, ſchön ſchwarz) weiß ich nur anzugeben, daß ſie in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts (von England aus?) ſich einführte, und daß man damals das Calomel der Engländer (ſiebenmal ſublimirtes verſüßtes Queckſilber) von dem Calomel der Franzoſen (dreimal ſublimirtem oder gewöhnlichem ver-

ſüßten Queckſilber) unterſchied. Je nach der Anzahl der Sublimationen wurde das verſüßte Queckſilber überhaupt verſchieden bezeichnet; die Panacée mercurielle, die einem gewiſſen Le Brune im Anfange des vorigen Jahrhunderts vielen Ruf verſchaffte, und deren Bereitungsweiſe auf Befehl Ludwig's des XIV. angekauft und veröffentlicht wurde, war neunmal ſublimirtes und mit Weingeiſt digerirtes. — Daß auch ohne Sublimat, durch Erhitzen von Queckſilber, Kochſalz und calcinirtem Vitriol, verſüßtes Queckſilber gewonnen werden kann, behauptete zuerſt Le Mort in ſeiner Chymia medico-physica, ratione et experientia nobilitata (1696). — Calomel von etwa beigemiſchtem Sublimat durch Auswaſchen mit Waſſer zu befreien, empfahl ſchon Zwelffer in ſeiner Mantissa spagyrica (1652). Queckſilberchlorür.

Die Darſtellung des Calomels auf naſſem Wege läßt ſich gleichfalls weit zurück verfolgen; daſſelbe erhielt ſo vielleicht ſchon Johann von Rocquetaillade im 14. Jahrhundert, deſſen Liber lucis ſehr undeutlich eines Präcipitats erwähnt, welcher aus Queckſilber, Salpeterſäure und Salmiak zu erlangen ſei, und ſublimirt werden könne (vergl. Theil II, Seite 228). In N. Lemery's Cours de chymie wird als precipité blanc ein Präparat bezeichnet, welches aus kalt bereiteter ſalpeterſaurer Queckſilberſolution mit Kochſalzlöſung (und ſehr wenig Salmiakgeiſt) niedergeſchlagen werden ſoll; Lemery beſpricht, daß das Kochſalz für ſich die Queckſilberſolution präcipitire und daß die Salzſäure daſſelbe thue; der Niederſchlag enthalte etwas mehr Säure als der auf trocknem Wege dargeſtellte verſüßte Sublimat, und ſei in kleinerer Doſis anzuwenden, aber wenn man den erſteren ſublimire, ſo unterſcheide er ſich nicht vom zweiten. In Boerhave's Elementis chemiae (1732) wird gleichfalls der Niederſchlag aus ganz geſättigter und verdünnter ſalpeterſaurer Queckſilberſolution mit Kochſalzlöſung als Mercurius praecipitatus albus bezeichnet; Kunkel ſagt in ſeinem Laboratorio chymico, der Niederſchlag aus Queckſilberſolution mit Kochſalz werde lac mercurii genannt. Daß ein ſolcher Niederſchlag nichts Anderes als verſüßter Sublimat iſt (was übrigens ſchon Neumann in ſeinen 1740 veröffentlichten Praelectionibus chymicis behauptet hatte), bewies Scheele in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1778, und er wird gewöhnlich als Entdecker dieſer Methode angeführt.

N. Lemery ſah die Verſchiedenheit in den Wirkungen des ätzenden und des verſüßten Sublimats als darauf beruhend an, daß in dem letzteren die Säure an mehr Queckſilber gebunden, gewiſſermaßen verdünnter, ſei;

Queckſilberchlorür. er betrachtete alſo beide Präparate als Verbindungen von Queckſilber mit mehr oder weniger Salzſäure. Derſelben Anſicht war Barchuſen. Später, nach der Entdeckung des Chlors, nahmen mehrere Chemiker an, im Calomel ſei gewöhnliche Salzſäure, im Aetzſublimat dephlogiſtiſirte oder oxydirte Salzſäure (Chlor) mit Queckſilber vereinigt; nachher betrachtete man beide Körper als Verbindungen von Salzſäure mit unvollkommenem oder vollkommenem Queckſilberoxyd (Oxydul oder Oxyd), bis H. Davy's Lehre über die Verbindungen des Chlors mit Metallen angenommen wurde.

Weißer Präcipitat. Verſchiedene Queckſilberverbindungen wurden als weißer Präcipitat bezeichnet (ſo das auf naſſem Wege bereitete Calomel nach N. Lemery und Boerhave, wie eben angeführt); vorzugsweiſe wurde aber dieſer Namen den Niederſchlägen beigelegt, die jetzt als Chlorqueckſilber-Amidqueckſilber-Salmiak und als Chlorqueckſilber-Amidqueckſilber betrachtet werden. Die erſtere Verbindung ſtellte wohl zuerſt Raymund Lull dar, deſſen Testamentum eine verworrene Vorſchrift enthält, aus ſalpeterſaurer Queckſilberlöſung durch Zuſatz von Salmiak und Weinſteinſalz ein perfectum praecipitatum darzuſtellen. Lull wollte, daß dieſer Körper gewaſchen und bei gelinder Hitze getrocknet werde, und er kannte ſchon die Schmelzbarkeit deſſelben; in einem Löffel erhitzt, werde er wie mel vel pix liquida; haec materia super ignem permanebit instar olei; amota autem ab igne congelabitur. Später wurde dieſes Präparat meiſt durch Fällen einer Auflöſung von Aetzſublimat und Salmiak mittelſt kohlenſauren fixen Alkali's bereitet; als der Urheber dieſer Darſtellungsweiſe wird N. Lemery genannt. Daß der nach Lull's Methode bereitete Niederſchlag ein anderer ſei, als der aus Queckſilberſolution mit Kochſalz entſtehende, wußte Kunkel; in ſeinem Laboratorio chymico ſagt er, nachdem er angeführt, daß beide als lac mercurii bezeichnet und arzneilich angewandt werden: »Ob nun dieſe beide in der Medicin einerlei Effect haben, das laſſe ich denen Herren Medicis und Chyrurgis über. Im examine chymico ſind ſie ſehr different.« — Mit dieſer Verbindung wurde lange die andere, oben angeführte, verwechſelt, welche durch Fällen der Sublimatlöſung mit Ammoniak entſteht. Daß ſich ſo ein Präcipitat bildet, wußte ſchon N. Lemery, verwechſelte ihn aber auch mit dem auf naſſem Wege dargeſtellten Calomel. Den weißen Präcipitat zum Arzneigebrauch auf die letztere Art zu bereiten, verordneten mehrere Pharmakopöen, nach dem Vorgange der Edinburger.

Daß ſich aus Sublimatlöſung mit Ammoniak, oder mit Salmiak und kohlenſaurem fixen Alkali, verſchiedene Niederſchläge bilden, erkannte Wöhler 1838. Weißer Präcipitat.

Die Verbindung von Sublimat mit Salmiak wurde von den Jatrochemikern (ſeit Paracelſus oder ſchon früher?) als Alembrothſalz bezeichnet, auch als Salz der Kunſt, Weisheit oder Wiſſenſchaft. Der erſtere Namen ſollte wohl den Begriff ἄμβροτος (unſterblich, göttlich) einſchließen. Alembrothſalz.

Kryſtalliſirtes ſalpeterſaures Queckſilber (Oxydul oder Oxyd?) ſtellte ſchon Baſilius Valentinus dar. In ſeinen Schlußreden ſagt er: »Vitriolum Mercurii wird leichtlich gemacht mit einem aqua fort aus Salpeter und Alaun distillirt ana, ſo er darinnen solviret wird, ſo ſchießen Cryſtallen einem Vitriol ganz gleich: daſſelbe wieder abluirt, und mit Spiritu Vini, ſo zuvor mit ſeinem Sale Tartari rectificirt, alsdenn purificirt und zum ſüßen Oehl gemacht, iſt eine edle Medicin ad Luem Gallicam, curiret alte Schäden, Schwindſucht, Harn-Winde, die Gicht, und viele Krankheiten jagt ſie aus dem menſchlichen Leibe«. Daß ſalpeterſaure Queckſilberſolution die Haut roth färbt, erwähnt Libavius 1597 in ſeiner Schrift de judicio aquarum mineralium (cutis humana rubescit solutione hydrargyri in aqua forti). Das aus ſalpeterſaurer Queckſilberſolution erhaltene Salz wurde als Queckſilberſalpeter bezeichnet (als mercury nitre ſchon zu Boyle's Zeit), lange aber auch als Queckſilbervitriol (ſo heißt es noch bei Boerhave argenti vivi vitriolum). Daß Bergman die heiß und die kalt bereitete ſalpeterſaure Queckſilberlöſung nach ihren Reactionen unterſchied, wurde ſchon (Seite 184) angeführt; derſelbe unterſchied auch die aus beiden Löſungen anſchießenden Salze. Die genauere Erkenntniß der Verbindungen, welche Salpeterſäure mit Queckſilberoxydul und Queckſilberoxyd bilden kann, gehört aber der neueren Zeit an. Salpeterſaures Queckſilber.

Die Alten wußten, daß ſich das Queckſilber mit Metallen vereinigt; Plinius' Angabe: perrumpit vasa permanans tabe dira, geht offenbar auf Beobachtungen über das Verhalten des Queckſilbers in metalliſchen Gefäßen. Vorzugsweiſe waren die Alten mit der Amalgamation des Goldes bekannt, und wandten ſie zur Reinigung dieſes Metalls von erdigen und anderen Subſtanzen und zur Vergoldung an. Plinius ſagt von dem Queckſilber: Optime purgat aurum, ceteras ejus sordes Amalgame.

Amalgame. exspuens crebro jactatu fictilibus in vasis. — Sed ut ipsum ab auro discedat, in pelles subactas effunditur, per quas sudoris vice defluens, purum relinquit aurum. Ergo et cum aera inaurantur, sublitum bracteis pertinacissime retinet. Genauer giebt Vitruvius an, wie man aus den abgetragenen mit Gold geſtickten Kleidern dieſes Metall wiedergewann: Cumque in veste intextum est aurum, eaque vestis contrita, propter vetustatem, usum non habet honestum: panni in fictilibus vasis impositi supra ignem comburuntur. Is cinis conjicitur in aquam, et additur ei argentum vivum; id autem omnes micas auri corripit in se, et cogit secum coire; aqua defusa, cum id in pannum infunditur, et ibi manibus premitur, argentum per panni raritates propter liquorem extra labitur, aurum compressione coactum intra purum invenitur.

Iſidorus Hispalienſis im 7. Jahrhundert wußte gleichfalls, daß ſich das Queckſilber mit Metallen verbindet: argentum vivum servatur melius in vitreis vasis, cum caeteras materias perforat. Genauer ſpricht von mehreren ſolcher Verbindungen in dem folgenden Jahrhundert Geber. In ſeiner Summa perfectionis magisterii ſagt er: Mercurius adhaeret tribus mineralibus de facili, Saturno (Blei) scilicet, Jovi (Zinn) et Soli (Gold). Lunae (Silber) autem magis difficulter. Veneri (Kupfer) difficilius quam Lunae. Marti autem nullo modo, nisi per artificium. — Est enim amicabilis et metallis placabilis. Solvuntur Jupiter et Saturnus, Luna et Venus ab eo. In demſelben Werke ſpricht Geber ſpäter noch einmal von dem Anquicken des Kupfers; die medicina Venerem dealbans ſei zweifacher Art, Queckſilber und Arſenik; die Vorſchrift, wie die erſtere zu gebrauchen, iſt undeutlich: Solvitur argentum vivum praecipitatum, et solvitur similiter Veneris calcinatio, et hae ambae solutiones commiscentur in unum, deinde vero coagulantur, et super ipsius Veneris corpus projiciatur eorum medicina. Haec enim dealbat et mundat. Vielleicht präcipitirte Geber gleichzeitig metalliſches Queckſilber und Kupfer. — Daß das Kupfer durch Queckſilber weiß gefärbt wird, benutzte man ſchon frühe als ein Reagens auf den letzteren Körper; ſo meint Albertus Magnus in ſeiner Schrift de rebus metallicis, in der Marcasita (Kies) ſei Queckſilber enthalten; Marcasitam argenti vivi substantiam manifestatur habere sensibiliter; nam albedinem praestat Veneri meri argenti, quemadmodum et ipsum argentum vivum. — Paracelſus, in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen, gab zur Bereitung

des Kupferamalgams die Vorſchrift, Kupfer aus Vitriollöſung mit Eiſen zu präcipitiren und mit Queckſilber zu vereinigen. Amalgame.

Hinſichtlich der Kenntniß Glauber's über die verſchieden große Neigung des Queckſilbers zur Verbindung mit den verſchiedenen Metallen vergl. Theil II, Seite 295.

Vielfach beſchäftigten ſich die Alchemiſten mit der Aufgabe, Eiſenamalgama zu machen, was ſchon Geber für ein ſchweres Kunſtſtück erklärt hatte. Die erſte Anleitung dazu finde ich bei Libavius; in dem II. Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae, in der Abhandlung de natura metallorum, ſagt er, die Vereinigung des Queckſilbers mit Metallen mißlinge bisweilen wegen der Verunreinigungen, aber durch ſcharfe Mittel könne man das Metall reinigen und mit Queckſilber verbinden, quomodo ferrum vino tartarisato et ammoniato, vel aceto soluti ammoniaci etc., vel coloritio ita conciliatur mercurio, ut postea non possint facile separari. Brandt behauptete in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1751, aus Eiſen könne man ein Amalgam machen, wenn man es mit Queckſilber, etwas Eiſenvitriol und Waſſer zuſammenreibe; doch ſcheide ſich das Eiſen bald wieder ab. Der Steuereinnehmer J. F. Vogel zu Brehna in Sachſen gab 1789 dieſelbe Vorſchrift, nur daß er ſtatt Vitriol Alaun zu nehmen rieth; 1783 hatte derſelbe gerathen, Zinkamalgama mit Eiſenvitriol und Waſſer zu reiben.

Während man jetzt weiß, daß bei der Bildung eines Amalgams Erkältung eintritt, behauptete man früher das Gegentheil. So theilte Soreta in den Schriften der deutſchen Naturforſcher 1682 eine Beobachtung mit, wonach Queckſilber in der flachen Hand mit Goldſtaub gemiſcht unerträglich warm werde. Daß bei der Amalgamirung von Zinn, oder der Vermiſchung von Bleiamalgam und Wismuthamalgam, Temperaturerniedrigung eintritt, beobachtete zuerſt Demachy (Recueil de dissertations physico-chymiques, 1774).

Die Bezeichnung Amalgama kommt bereits in den Schriften des im 13. Jahrhundert lebenden Thomas von Aquino vor. Sie ſoll aus einer Verunſtaltung des griechiſchen Wortes μάλαγμα (erweichender oder weicher Körper) entſtanden ſein (amalgama corruptum vocabulum esse ex Graeco μάλαγμα, non dubitant, ſagt Libavius in dem I. Theile ſeiner Commentariorum Alchemiae).

Silber. Das Silber gehört zu den am frühsten bekannten Metallen; Moses erwähnt bereits desselben. In mehreren der älteren Sprachen deutet die Bezeichnung dieses Metalls auf seine Farbe hin; so namentlich in der griechischen (ἄργυρος Silber; ἀργός, weiß). Daß für ein so lange bekanntes Metall der Entdecker nicht anzugeben ist, versteht sich von selbst, und wenn von den Alten in dieser Hinsicht bestimmte Namen genannt werden, so mögen sich diese auf Endeckung des Vorkommens, nicht aber des Metalls selbst, beziehen (so sagt Plinius: argentum invenit Erichthonius Atheniensis; ut alii, Aeacus). — Den Alten scheint bereits bekannt gewesen zu sein, daß das reine Silber nach dem Schmelzen an der Luft bei dem Erkalten eine blasenförmig erhobene Oberfläche annimmt; nur so läßt es sich erklären, daß bei Suetonius das reine Silber als argentum pustulatum bezeichnet wird.

Die Alten gewannen das Silber aus seinen Erzen, indem sie es mit Blei auszogen, und dann von diesem schieden; nähere Angaben hierüber habe ich im II. Theile, Seite 38 f., mitgetheilt. Diese Methode war lange die alleinig angewandte (der Ausdruck Saigern kommt bei Basilius Valentinus vor). — Der Amalgamationsproceß scheint in der Metallurgie zunächst auf die Gewinnung des Goldes Anwendung gefunden zu haben; es mußten dazu die Erfahrungen, welche schon die Alten gemacht hatten (vergl. Seite 195 f.), Anlaß geben, auch erwähnt Agricola in seiner Schrift de re metallica des Amalgamationsproceſſes nur in dieser Beziehung. Doch sagt schon Biringuccio in seiner Pirotechnia (1540), man könne aus gold- oder silberhaltigen Erzen oder Schlacken, oder aus dem Abfall bei anderen Arbeiten, welcher diese Körper enthalte, beide Metalle mit Quecksilber ausziehen, wenn man sie mit Quecksilber und Essig oder Wasser, in welchem Sublimat, Grünspan und Kupfer aufgelöst sei, anhaltend reibe, und das gebildete Amalgam zerlege. — Zur Ausbringung des Silbers wandte man diesen Proceß am frühsten in Mexico an; und zwar wurde dies zuerst 1557 von einem gewissen Bartholomäus von Medina versucht, und seit 1566 im Großen ausgeführt. Pero Fernandez de Velasco erbot sich 1571, das neue Verfahren in Peru, zu Potosi, einzuführen, was 1574 statthatte. Die dabei befolgte Methode (das Silbererz in kupfernen Gefäßen mit Kochsalz und Quecksilber zu behandeln und das abgeschiedene Amalgam durch Ausdrücken und Erhitzen zu zerlegen) beschrieb zuerst der Jesuit Joseph Acosta in seiner

Historia natural y moral de las Indias (1590). — Der Zusatz von schwefelsaurem Kupfer und Eisen (geröstetem Kies, Magistral) während der Amalgamation scheint schon bei dem ältesten mexicanischen Verfahren stattgefunden zu haben; Eisen zuzusetzen, wodurch einem größeren Verlust an Quecksilber vorgebeugt werde, rieth zuerst ein peruvianischer Bergmann, Carlos Corso de Leca, 1586. In Europa wurde das Amalgamationsverfahren zuerst durch den österreichischen Bergrath von Born eingeführt; die ersten Versuche stellte er 1780 bis 1785 zu Schemnitz in Ungarn an. — Ueber die verschiedenen Vorschläge, aus Chlorsilber reines Silber darzustellen, vergl. unten die Geschichte des ersteren Körpers. Silber.

Von den in Wasser löslichen Silbersalzen wurde früher hauptsächlich das salpetersaure beachtet. Die im 15. Jahrhundert von Paul Eck geschriebene Clavis philosophorum erwähnt bereits der baumförmigen Auswüchse, welche sich zeigen, wenn Quecksilber mit salpetersaurer Silberlösung zusammen ist; derselben Erscheinung, welche nachher als arbor Dianae, Silberbaum, bezeichnet wurde, gedenkt Porta in seiner Magia naturalis (1567). Diese Präcipitation des Silbers mit Quecksilber kannte auch Boyle (nach seiner Abhandlung of the mechanical causes of chemical precipitation, 1675, und mehreren seiner anderen Schriften) sehr gut, ebenso die mit Kupfer, deren schon Basilius Valentinus (vergl. Theil II, Seite 292) und als einer bekannten Sache Kunkel (in seinem Laboratorio chymico) erwähnt. — Ueber die Reaction zwischen Silberlösung und Salzsäure vergl. unten bei Chlorsilber. — Daß flüchtiges Alkali den Niederschlag, welchen es mit Silberlösung giebt, wieder auflöst, erwähnt Glauber mehrmals in seinen Furnis novis philosophicis (1648); er kannte auch bereits die Krystalle, welche aus der mit flüchtigem Alkali übersättigten Lösung des Silbers in Salpetersäure anschießen (das salpetersaure und Silberoxyd-Ammoniak), und die er als ein vitriolum lunae (silberhaltiges Metallsalz) bezeichnete. Auf die Löslichkeit des durch flüchtiges Alkali in einer Silberlösung entstehenden Niederschlages in einem Ueberschuß des Fällungsmittels machte später (1745) wieder Marggraf aufmerksam. — Der Letztere zeigte auch (1746), daß das Silber mit vegetabilischen Säuren verbunden werden könne, woran man bisher, wegen der Unlöslichkeit des Silbers in solchen Säuren, vielfach gezweifelt hatte (noch 1732 hatte Boerhave als unterscheidendes Kennzeichen der vegetabilischen und der mineralischen Säuren angegeben, daß nur die letzteren sich mit Gold, Silber und Queck- Silbersalze. Reactionen derselben

silber direct verbinden); Marggraf's Vorschrift war, den Niederschlag aus Silbersolution durch Alkali mit den Pflanzensäuren zusammenzubringen.

Salpetersaures Silberoxyd.

Das salpetersaure Silberoxyd im krystallisirten Zustande darzustellen, lehrte schon Geber; er sagt in seiner Schrift de inventione veritatis: Dissolve Lunam (Silber) calcinatam in aqua dissolutiva (Salpetersäure, vergl. Theil III, Seite 228), quo facto, coque eam in phyala cum longo collo, non obturato ori per diem solum, usque quo consumetur ad ejus tertiam partem aquae, quo peracto pone in loco frigido, et devenient lapilli ad modum cristalli fusibiles. — Albertus Magnus, in seiner Schrift Compositum de compositis, wußte, daß die Auflösung des Silbers in Salpetersäure die Haut dauernd schwarz färbt (tingit cutem hominis nigro colore et difficulter mobili). Unter den Jatrochemikern lenkte die Aufmerksamkeit auf das salpetersaure Silber zuerst, gegen die Mitte des 17. Jahrhunderts, Angelus Sala, in seiner Septem planetarum terrestrium spagyrica recensio; dieses Salz heißt bei ihm Crystalli Dianae oder magisterium argenti, und er lehrte bereits durch Schmelzen den sogenannten Höllenstein daraus bereiten. Oft auch wurde dieses Salz im krystallisirten Zustande als Silbervitriol bezeichnet (Crystaux d'argent appelez Vitriol de Lune heißt es bei N. Lemery, Vitriolum argenti bei Boerhave).

Schwefelsaures Silberoxyd.

Schwefelsaures Silberoxyd in Auflösung stellte Glauber dar; in seinen Furnis novis philosophicis (1648) sagt er: »Solvire Rasuram Lunae mit einem rectificirten Oleo vitrioli, mit Zuthun Wassers, doch nicht so viel als bei dem Marte und Venere geschehen. Oder, welches noch besser ist, solvire einen Calcem Lunae, welche aus dem Aqua forti entweder mit Kupfer oder mit Saltzwasser praecipitiret ist.« Boyle, nach seinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms, wußte, daß das Vitriolöl mit Silbersolution einen Niederschlag giebt, welchen er, seiner Schmelzbarkeit wegen, mit dem Hornsilber verglich. Kunkel zeigte in seinem Laboratorio chymico, daß zur Auflösung des Silbers in Vitriolöl Hitze angewandt werden muß; von dem Niederschlage, welchen Vitriolöl mit salpetersaurer Silbersolution hervorbringt, meinte er, es sei eigentlich keine Präcipitation, sondern eine Coagulation, denn der entstehende Körper löse sich in Wasser.

Vorgänge, bei welchen sich Chlorsilber bildet, waren bereits den Alten bekannt; so z. B. mußte dieser Körper bei der Cementation silberhaltigen Goldes (vergl. Theil II, Seite 39) entstehen, und auf die Bildung von sich schwärzendem Chlorsilber scheint auch Plinius' Angabe über die Färbung des Silbers zu gehen: Argentum medicatis aquis (Schwefelwasser sind wohl gemeint) inficitur, atque etiam afflatu salso, sicut in mediterraneis Hispaniae. Eine Wahrnehmung der Bildung von violettem Chlorsilber liegt auch vielleicht dem Ausspruche zu Grunde, welchen Geber in seiner Summa perfectionis magisterii thut, wo er von dem Silber handelt: Super fumum autem acutum, sicut aceti, salis armoniaci et agrestae, fit caelestinus color mirabilis. Mit Gewißheit möchte ich auch nicht darüber entscheiden, ob folgende Stelle aus des Raymund Lull Experimentis auf die Bildung von Chlorsilber geht; er spricht von der Bereitung der Salpetersäure aus rohem Salpeter, und giebt den Rath: Sed prius dictae aquae debent purgari a suo phlegmate, cum aliquanto argenti, ut pinguedo salis nitri recedat *). Ausdrücklich sagt aber Basilius

Chlorsilber.

*) Sollte das, was von Raymund Lull hier pinguedo salis nitri genannt wird, Chlorsilber gewesen sein, so ist die angeführte Stelle die älteste, welche ich in Beziehung auf die Reinigung der Salpetersäure von Salzsäure kenne. Im 16. Jahrhundert war diese Reinigung gebräuchlich; Agricola giebt in seiner Schrift de re metallica, wo er von der Salpetersäurebereitung handelt, eine Vorschrift, nach welcher man zwar salzsäurefreies, aber dafür silberhaltiges, Scheidewasser erhält. Von dem Scheidewasser, welches man bei der Destillation von Salpeter und Vitriol erhält, soll man einen Theil in eine kleinere Flasche thun, atque in eandem injiciatur dimidia argenti drachma, quod dissolutum aquam turbidam efficit liquidam; quae in ampullam, omnem reliquam aquam (valentem, Scheidewasser) continentem, infundatur, et quam primum feces in fundo resederint, aquis effusis auferantur, aquae vero ad usum reserventur. Eine ähnliche Vorschrift enthalten auch des Paracelsus Archidoxa. Diese Operation nannte man clarificatio per argentum. Mehrere Schriftsteller um 1600 geben auch schon an, die so gereinigte Säure greife das Gold nicht an; aber eine annähernd richtige Angabe, auf was eigentlich diese clarificatio beruht, findet sich erst um 1700 etwa. Kunkel, welcher 1702 starb, sagt in seinem (erst 1716 publicirten) Laboratorio chymico: »Ich muß vermelden, daß wann man einen reinen saubern Spiritum Nitri destilliren will, daß man den ersten Schuß« (die erste Krystallisation) »und schönste Krystallen« (vom Salpeter) »nehmen muß, denn der andere Schuß, wann das Wasser vom Nitro weiter eingekocht wird, hat zum öftern schon ein wenig von dem Sale communi. — — Der Spiritus Nitri, wie auch das Aqua fort, sind zu probiren, wenn

Reinigung der Salpetersäure durch Silber.

Chlorſilber. Valentinus in ſeinen »Handgriffen«: »gemein Saltz ſchlägt nieder das ☽« (Silber; vergl. die vollſtändige Stelle im II. Theile, Seite 292). In derſelben Schrift ſpricht er von einem »reinen geſchiedenen Silberkalk, der mit reinem Saltz niedergeſchlagen, und wieder wohl ausgeſüſſet, auch ganz trucken worden ſei«; auch von einem Körper, welcher aus Silber, Salpeterſäure und Kochſalz, das mit Kalk geglüht worden, erlangt werden ſoll, und welchen man ſo erhitzen ſoll, »daß die materia im Glaß wohl fließe; dann nimms aus, ſo iſt die Luna ſchön, durchſichtig und blaulecht, wie eine ultramarin«. — Deutlich handelt über den Niederſchlag, welchen Kochſalzwaſſer mit Silberlöſung hervorbringt, Libavius in ſeiner Alchymia (1595): Solutio (argenti) descenditur in hunc modum; sextuplum aquae calidae, in qua momentum salis sit solutum, in vas cupreum pinguedine non infectum inmitte. Affunde aquam solutionis argenti; commisce cum ligneo bacillo, et aqua vesiculas seu bullas ejicit, argentum vero descendit instar vermiculorum casei minutorum. Sine quiescere per diem medium, aut amplius, et colligitur argentum coloris coerulei, instar seri lactis. — — Calcem argenti (ita enim vocant e consueto) lava aqua dulci tepida aliquoties, ut abscedat acrimonia; sicca in levi concha; ea est calx lunae. — — Nota quod soleat etiam circa fundum haerere illa calx instar nubeculae, vel pelliculae, quam possis eximere cochleari. — Sonſt hieß dieſe Subſtanz damals auch lac argenti, Silbermilch; ihrer Schmelzbarkeit erwähnt Porta in ſeiner Magia naturalis (1567). Als Luna cornea, Hornſilber, wurde das geſchmolzene Chlorſilber zuerſt von Croll in deſſen Basilica chymica (1608) bezeichnet. Seiner Löslichkeit in Ammoniak erwähnt Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648): »Man kann dieſelbe« (Silberſolution) »mit Saltzwaſſer niederſchlagen, abſüſſen und trucknen, giebt einen calcem, welcher mit gelindem Fewer ſchmeltzet, einer ſonderbahren Eigenſchaft, der ſich in spiritu urinae, salis armoniaci, cornu cervi, succini, fuliginis et capillorum gern auf-ſolviren und in gute Medicamenta bereiten läßt«. — In der eben genannten Schrift ſagt er, man könne dieſen Niederſchlag reduciren, wenn man ihn mit lixivio salis tartari koche, abdunſte und

---

man ein wenig ☽« (Silber) »darinnen solviret, als zum Exempel: ein halb oder ganz Quintlein in einer Untzen Waſſer, ſo kann man ſehen, welches am meiſten vom weißen Kalk fallen läßt, daſſelbe hat am meiſten Salz«.

ſchmelze; in ſeiner Pharmacopoea spagyrica (1657) räth er aber ausdrücklich, die Silbermilch, wenn man ſie reduciren wolle, nicht wie einen gewöhnlichen Silberkalk zu behandeln, weil ſie dann faſt gänzlich in Rauch aufgehen würde, ſondern mit Weinſteinſalz oder mit Salpeter, Weinſtein und Schwefel zu ſchmelzen, und weil doch auch da etwas im Rauch davon gehe, dieſen aufzufangen. — Boyle beobachtete die Schwärzung des Chlorſilbers, betrachtete aber in ſeinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als die Urſache dieſer Veränderung nicht das Licht, ſondern die Luft. — N. Lemery rieth in ſeinem Cours de chymie (1675), das Hornſilber mittelſt ſchwarzen Fluſſes (durch Erhitzen von Salpeter, Weinſtein und Kohle erhalten) zu reduciren, Kunkel in ſeinem (erſt 1716 publicirten) Laboratorio chymico, Potaſche zu dieſem Zwecke anzuwenden, Marggraf 1749, das Hornſilber mit Ammoniak und Queckſilber zu behandeln, und das ſich bildende Amalgam zu zerlegen. — Die Zerlegung des Chlorſilbers durch Eiſen beobachtete zuerſt (1776) Sage. Chlorſilber.

Libavius, in der eben angeführten Schrift, gab an, der bei der Fällung von Silber mit Kochſalz entſtehende Niederſchlag wiege weniger, als das angewandte Silber (solet aliquid detrimenti, ut unius drachmae in marca, sentiri). Daß ſchon Boyle das Gegentheil behauptete, und daß Marggraf bereits die Gewichtszunahme ſehr annähernd richtig beſtimmte, wurde im II. Theil, Seite 69 f., erwähnt *).

Zu dem, was ich ſchon oben ‘Seite 199, über das Verhalten der Silberſalze zu Ammoniak angeführt, iſt hier noch Folgendes nachzutragen. Das detonirende Silberoxyd-Ammoniak ſcheint ſchon Kunkel gekannt zu haben; er ſagt in ſeinem Laboratorio chymico, wo er von der Niederſchlagung des Silbers durch flüchtiges Laugenſalz handelt: »Man ſoll aber wiſſen, daß zwiſchen dieſem jetzt gemeldten« (flüchtigem Laugenſalz, welches im feſten Silberoxyd-Ammoniak.

*) Recht genau in quantitativer Beziehung, aber irrig in qualitativer, äußerte ſich über die Bildung des Hornſilbers ſchon Kunkel. In ſeinem Laboratorio chymico ſagt er: »Solches« (daß manche Verbindungen ſchwer zu trennen ſind) »ſieht man bei der ☽« (Luna) »cornea, da 12 Loth ☽, 4 Loth Terra und Saltz aus dem gemeinen Saltz bei ſich behält, welches durch Ablaugen unmöglich davon zu bringen«. 12 Loth Silber nehmen aber bei der Verwandlung in Hornſilber um 3,93, alſo faſt genau 4 Loth, an Gewicht zu.

Zustande, als sal volatile urinae, erhalten werden könne, also kohlensaures war) »und zwischen demselben, den man mit calce viva oder Asche macht, noch ein großer Unterschied sei, denn dieser letztere kann das Silber zum Fulmen praecipitiren, wenn es nemlich in rechter proportion bei einander ist, sonst hat es keine Noth, und geschicht selten, doch hat man sich davor zu hüten«. — Berthollet lehrte später (1788) die Darstellung des nach ihm benannten Knallsilbers kennen, und Higgins entdeckte (1795), daß sich aus der Lösung des Silberoxyds in Ammoniak Krystalle absetzen, welche er als das reine Knallsilber betrachtete.

Rothgültigerz.

Es wurde im II. Theile, Seite 93, auf das Rothgültigerz (welches unter diesem Namen schon bei Basilius Valentinus erwähnt wird) als ein Mineral hingewiesen, in Beziehung auf welches schon früh Beobachtungen gemacht wurden, daß bei gleichbleibender Krystallgestalt die chemische Zusammensetzung variiren kann; hier habe ich die näheren Angaben darüber nachzutragen. Wie schon Henckel und Cronstedt behauptet hatten, dieses Mineral enthalte stets Arsenik als einen wesentlichen Bestandtheil, so gab auch Scopoli (1772) Silber, Schwefel, Arsenik und Eisen als seine Zusammensetzung an. Richtiger bestimmte Bergman als wesentliche Bestandtheile Silber, Arsenik und Schwefel. Diese Zusammensetzung wurde längere Zeit als die richtige angenommen, bis in dem letzten Decennium des vorigen Jahrhunderts sehr verschiedene Resultate darüber erlangt wurden, ob in dem Rothgültigerz neben Silber und Schwefel Arsenik oder Antimon enthalten sei; das letztere behaupteten Westrumb (1792), Klaproth (1795) und Vauquelin (1798), das erstere der österreichische Bergrath J. B. Heim (1792), Lowitz (1794) und Lampadius (1796). Proust machte zuerst (1804) darauf aufmerksam, daß es zwei verschiedene Species dieser Mineralgattung gebe, wovon die eine Antimon, die andere Arsenik enthalte; doch wurde jetzt von den Meisten Antimon, und nicht Arsenik, für einen wesentlichen Bestandtheil gehalten. — Klaproth und Vauquelin glaubten, daß das Rothgültigerz Sauerstoff (Antimonoxyd) enthalte; Bonsdorff widerlegte dies 1821, und bestimmte es als aus Schwefelantimon und Schwefelsilber bestehend. Werner hatte schon das in Rede stehende Mineral nach seinen äußeren Kennzeichen in lichtes und dunkles Rothgültigerz eingetheilt; 1827 machte Fuchs wieder auf den Arsengehalt mehrerer hierher gehöriger Mineralien aufmerksam, worauf Breithaupt

zeigte, daß der Arſengehalt dem lichten, der Antimongehalt dem dunklen Rothgültigerz zukommt.

Gold.

Der Umſtand, daß das Gold meiſt gediegen vorkommt, und der lebhafte Glanz dieſes Metalls mußten es früh bekannt werden laſſen; ſeine Schönheit, und daß es ſo leicht bearbeitbar iſt, mögen ihm zuerſt den höheren Werth verſchafft haben, welcher ihm ſtets beigelegt wurde. In den älteſten Schriften der Iſraeliten, die auf uns gekommen ſind, wird dieſes Metalls und ſeiner Verarbeitung bereits erwähnt. Aller Grund iſt vorhanden zu glauben, daß die Kenntniß des Goldes in entferntere Zeiten hinaufreicht, als die Geſchichte, und nicht die Entdeckung des Goldes, ſondern nur die eines Fundortes deſſelben, kann gemeint ſein, wenn Plinius angiebt: Auri metalla et conflaturam Cadmus Phoenix (invenit) ad Pangaeum montem: ut alii, Thoas et Eaclis in Pancheia. Sonſt rühmt Plinius von dem Golde, daß es im Feuer unveränderlich iſt, und ſeine Unveränderlichkeit an der Luft und gegen Säuren (super cetera non rubigo ulla, non aerugo, non aliud ex ipso quod consumat bonitatem, minuatve pondus. Jam contra salis et aceti succos, domitores rerum, constantia). Er weiß, daß ſich das Gold gediegen findet, während den anderen Metallen die reguliniſche Geſtalt erſt durch metallurgiſche Proceſſe gegeben werden muß (quum cetera in metallis reperta igni perficiantur, hoc statim aurum est, consummatamque materiam protinus habet, quum ita invenitur). Die außerordentliche Dehnbarkeit des Goldes war damals ſchon bekannt (nec aliud laxius dilatatur, aut numerosius dividitur, ut pote cujus unciae in septingenas et quinquagenas, pluresque bracteas, quaternum utroque digitorum, spargantur), und daß es ſich in feine Fäden ziehen läßt (superque omnia netur, ac texitur lanae modo). Aber Plinius unterſchied bereits richtig die Ausdehnbarkeit (Ductilität) und die Weichheit (welche ſich in der Nachgiebigkeit der Form bei dem Hämmern z. B. zeigt) als zwei verſchiedene Eigenſchaften; nach den angeführten Stellen betrachtete er das Gold als das ausdehnbarſte Metall, aber er ſagt auch, an Bildſamkeit der Subſtanz (facilitas materiae) ſtehe es dem Blei nach (vergl. die vollſtändige Stelle unten, Seite 221). — Die Vergleichung römiſcher Maaße und Gewichte mit den unſerigen iſt noch immer unſicher;

Gold. doch mögen hier einige Angaben darüber mitgetheilt werden, wie die Kunst, das Gold auszudehnen, fortgeschritten ist. 1621 gab Mersenne an, daß die Pariser Goldschläger aus Einer Unze Gold 1600 Blätter schlagen, welche zusammen eine Fläche von 105 Quadratfuß bedecken; 1686 Halley, daß Ein Gran Gold einen 98 Ellen langen Draht vergolde; 1711 Reaumur, daß Eine Unze Gold so dünn geschlagen werden könne, daß sie eine Fläche von 146½ Quadratfuß bedecke; und nach neueren Angaben kann Ein Gran Gold zu einer Oberfläche von 56,75 Quadratzoll Oberfläche (Eine Unze also zu einer Oberfläche von 189 Quadratfuß) ausgedehnt werden, und 1 Gran einen Silberdraht von ½ Meile Länge vergolden.

Daß das Gold bereits von den Alten durch Ausziehen mittelst Blei und Abtreiben des letzteren dargestellt wurde, habe ich schon im II. Theile, Seite 38, angeführt; daß das unreine Gold durch Blei gereinigt wurde, berichtet Plinius ausdrücklich (mirum est, [aurum] ut purgetur cum plumbo coqui). Noch führt dieser an, das Gold komme stets mit Silber verbunden vor, und wenn der fünfte Theil der Legirung Silber sei, nenne man sie Elektrum (wie den Bernstein, wegen der blasseren gelben Farbe); omni auro inest argentum vario pondere, alibi dena, alibi nona, alibi octava parte. In uno tantum Galliae metallo, quod vocant Albicratense, tricesima sexta portio invenitur; ideo ceteris praeest. Ubicumque quinta argenti portio est, electrum vocatur). Daß die Alten zur Scheidung des Goldes vom Silber eine Cämentation anwandten, wurde im II. Theile, Seite 39, berichtet; auch die Verfahrungsweisen späterer Chemiker und die ersten Versuche, beide Metalle auf nassem Wege zu trennen, wurden da schon, Seite 41 f. und 53 f., angeführt. Zur Vervollständigung der dort mitgetheilten Angaben mögen noch folgende hier Platz finden. — Die Salpetersäure soll zur Scheidung des Goldes und Silbers im Großen zuerst in Venedig angewandt worden sein, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts; man soll dort damit aus dem spanischen Silber das Gold mit großem Vortheil ausgezogen haben. In dem Anfange des 16. Jahrhunderts scheint dieses Verfahren in Frankreich im Großen ausgeübt worden zu sein. Der Franzose Budé spricht davon in seiner 1516 zuerst erschienenen Schrift de asse als von einer neuen Sache; ein gewisser Le Cointe habe zu Paris ein chrysoplysium (wörtlich Goldwäsche, oder Goldscheidung auf nassem Wege) angelegt; es werde dazu eine aqua medicata, quam chrysulcam appellant, angewandt. Le Cointe habe sich damit großen Reichthum erworben, und die Kunst als

Scheidung von Gold und Silber.

Erbtheil seinem Sohne hinterlassen, welcher dann der einzige Goldscheider in Paris gewesen sei. Dem letzteren kaufte der Pariser Münzhof später das Geheimniß dieser Kunst ab. Zu derselben Zeit ungefähr, wo dies geschehen sein mag, beschrieb Biringuccio diese Scheidung in seiner Pirotechnia (1540), und Agricola ließ sie durch seine Schrift de re metallica (1546) in Deutschland bekannter werden (vergl. Theil II, Seite 54). Brandt behauptete 1748 in den Schriften der Stockholmer Akademie, bei der Einwirkung von Scheidewasser auf eine sehr silberreiche Legirung löse sich Gold mit dem Silber auf. — Agricola sagt in seiner Schrift de re metallica von der Zusammensetzung des Wassers, womit man Gold und Silber scheide: In omnibus fere compositionibus inest atramentum sutorium (Vitriol) vel alumen, quod sola per se, magis tamen cum halinitro (Salpeter) conjuncta valeant ad separandum argentum ab auro. Hiernach könnte man glauben, und es ist auch behauptet worden, daß Agricola außer der Anwendung des Scheidewassers auch die der Schwefelsäure zur Scheidung des Goldes und Silbers gekannt habe. Aber dies ist doch zweifelhaft, weil alle Beschreibungen der Scheidung sich auf die Anwendung der Salpetersäure beziehrn; auch bedeutet aqua ex atramento sutorio bei Agricola nicht Schwefelsäure, sondern (mit Vitriol bereitetes) Scheidewasser. Es wird auch behauptet, Kunkel habe in seinem Laboratorio chymico die Schwefelsäure als ein Scheidungsmittel für Gold und Silber genannt; ich habe in diesem Werke eine solche Angabe nicht auffinden kännen, wohl aber mehrere Vorschriften, Goldkalk mit Vitriolöl zu vereinigen, und Eine Aussage, das Vitriolöl löse für sich das Gold nicht auf. Auf das letztere machte auch Brandt 1748 aufmerksam. Scheffer, welcher in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1752 und 1753 zwei Abhandlungen über die Geschichte der Metallscheidung veröffentlichte, sagt in der letzteren: »Die Vitriol- oder Schwefelsäure löset das Silber ebenfalls auf, wenn kein Wasser darunter ist, aber das Gold rühret sie nicht im geringsten an, so, daß Silber und Gold sich auch dadurch vollkommen von einander sondern lassen. Aber eine solche Vitriolsäure ist viel kostbarer als die Salpetersäure, und deßwegen ist es nicht nützlich, sie zu dieser Absicht zu brauchen, da es andere giebt, die weniger kosten.« D'Arcet führte 1802 die Scheidung des Goldes von Silber mittelst Schwefelsäure in die Praxis ein. — Zur Scheidung einer goldreichen Legirung Königswasser (»spiritum salis, mit gemeinem Salpeter, den man darin zergehen läßt, gestärket«, oder Salpeter-

Scheidung von Gold und Silber.

ſäure mit Salmiak vermiſcht) anzuwenden, rühmte als ein ganz neues Verfahren Glauber in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648). — Auf Abſcheidung des in dem curſirenden Silber enthaltenen Goldes beruhete vielleicht Becher's Vorſchlag, Gold durch Bearbeitung von Meerſand und vielem Silber künſtlich zu erzeugen (vergl. Theil I, Seite 178), in welchem Falle alſo ſchon früh nach dem Ziele hingearbeitet worden wäre, welches jetzt glücklich erreicht wird.

Vergoldung. Der Vergoldung wird ſchon von Moſes erwähnt; doch beſtand damals dieſe Kunſt ohne Zweifel nur in dem Belegen mit dünn geſchlagenem Golde. Zu Plinius' Zeiten kannte man die Vergoldung von Marmor und Holz durch Aufkleben von Goldblättchen und auch die von Metallen (namentlich Kupfer) mittelſt Queckſilber. Doch ſind die Nachrichten, welche Plinius in letzterer Beziehung giebt, unvollſtändig; namentlich ſpricht er nicht von dem Erhitzen nach dem Auftragen des amalgamirten Goldes, was ohne Zweifel geſchah, und worauf ſich auch wohl die Ausſage bezieht, bei ſolchen Körpern, die man nicht erhitzen könne, lege man das Gold mittelſt Eiweiß auf (marmori et iis, quae candefieri non possunt, ovi candido illinitur [aurum]. — — Aes inaurari argento vivo, aut certe hydrargyro, legitimum erat. — — Namque aes cruciatur in primis, accensumque restinguitur sale, aceto, alumine. Postea exarenatur, an satis recoctum sit, splendore deprehendente; iterumque exhalatur igni, ut possit edomitum, mixtis pumice, alumine, argento vivo inductas accipere [auri] bracteas).

Werthverhältniß zwiſchen Gold und Silber. Zu Herodot's Zeit (in dem 5. Jahrhundert vor Chr.) war in Griechenland der Werth eines beſtimmten Gewichts Gold gleich dem des ſechszehnfachen Gewichts Silber. Der Werth des Goldes verringerte ſich, wegen der Menge Gold, welche von Perſien aus nach Griechenland kam, ſo daß der Werth des Goldes nur das Zwölf- bis Zehnfache von dem des Silbers war. Der Werth des Goldes erhöhte ſich wieder, als nach der Entdeckung von Amerika große Mengen Silber nach Europa kamen, ſo daß Ein Gewichtstheil Gold mit 14 bis 14½ Gewichtstheilen Silber gleichwerthig wurde.

Goldſolution; Reactionen derſelben. Die Auflöſung des Goldes findet ſich zuerſt bei den arabiſchen Alchemiſten erwähnt (daß die Alten das Gold als durch Säuren unveränderlich betrachteten, wurde Seite 205 erwähnt); Geber wußte, daß das Königswaſſer

Gold auflöſt (vergl. Theil III, Seite 349), und er ſagt in ſeiner Summa perfectionis magisterii: Aurum calcinatur et solvitur sine utilitate. Ob ſein Ausſpruch: Aurum tinctura est rubedinis, auf die rothe Farbe der Löſung bezogen werden darf, wie dies verſucht worden iſt, ſcheint mir ſehr zweifelhaft. Die Löſung des Goldes in Königswaſſer war allen ſpäteren Alchemiſten bekannt. Daß ſich aus ſolcher Löſung Kryſtalle bilden können, behauptete zuerſt Baſilius Valentinus. In ſeinen »Handgriffen« ſpricht er von einer Goldſolution (die er, mit Beibehaltung ihres Goldgehalts, deſtillirt haben will, die aber jedenfalls, den von ihm angegebenen Reactionen nach, Gold enthielt), welche in der Kälte Kryſtalle abſetze, die der wahre Vitriol des Goldes ſeien; ebenſo in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«. Baſilius' Königswaſſer war ſalmiakhaltig; die gebildeten Kryſtalle alſo wohl Chlorgold-Salmiak. Baſilius giebt von der Auflöſung dieſer Kryſtalle an, daß ſie mit Queckſilber ein Amalgam bilde, und wenn man dies unter ſtetem Umrühren erhitze, bleibe das Gold als purpurfarbenes Pulver zurück. Dieſe Fällung des Goldes durch Queckſilber kannten auch die Späteren, namentlich Boyle, der auch in ſeinen Experimentis et considerationibus de coloribus (1663) als eine wenig bekannte Sache anführt, daß die Goldſolution der Haut, den Nägeln, dem Elfenbein und dergleichen eine dauerhafte Purpurfarbe mittheilt; und in ſeinen Experimentis et observationibus physicis (1690), daß aus ihr durch ſtarken Weingeiſt das Gold niedergeſchlagen werde. Tachenius ſpricht in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) von der Veränderung der Goldſolution durch Gallâpfeltinctur, und davon, daß eine ſolche Miſchung auf Papier geſtrichen dieſes mit einem glänzenden (metalliſchen) Ueberzug bekleide. — Glauber ſcheint ſchon ein Mittel gekannt zu haben, das Gold aus der Auflöſung metalliſch niederzuſchlagen; in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648), wo er von der Scheidung des Goldes und Silbers durch Königswaſſer redet, ſagt er, man ſolle zu der Goldlöſung »einen güldiſchen Niederſchlag ſetzen und mit einander aufkochen; ſo geſchicht eine Scheidung, und fält alles Gold pur und rein, als gefeylet oder gemahlen, ſo ſchön von Farb und Glantz, daß man damit ſchreiben und mahlen könte«; aber ich kann nicht finden, welchen Körper er zu dieſer Präcipitation anwandte. Die Reduction des Goldes aus ſeiner Löſung mittelſt organiſcher Materien kannte auch Kunkel; in ſeinen »Chymiſchen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677)

Goldſolution; Reactionen derſelben.

Goldſolution; Reactionen derſelben.

ſagt er: »Warum präcipitirt der Eſſig das Gold und andere Metallen ſo ſchön in ihrer Farbe, als wann es Muſchelgold, oder Silber, oder ſonſt klar und ſchön gefeilet, und kann man Gold, Silber, Kupffer in ihrer rechten natürlichen Farbe niederſchlagen; es geſchicht auch mit dem Spiritu vini, ein jedes mit ſeinem Handgriff, doch nicht ſo ſchnell als mit dem Eſſig«, und in ſeinem Laboratorio chymico, wo er von Denen ſpricht, die aurum potabile machen wollen: »Einige ſind ſo verzweifelt einfältig, und solviren Gold in Aqua regis, oder Spiritu salis, gießen alsdann einen Oleum Juniperi dazu, ſetzen es ein wenig auf die Wärme, ſo wird das Oleum blutroth. Dieſes muß gleichfalls ein aurum potabile ſein, da ſie doch vor Augen ſehen, wie das Gold als ein geſchlagen Blattgold zart in die Höhe ſteiget, auch davon in das Oleum das geringſte nicht hineinkommt, ſondern kann vermittelſt des Olei Juniperi oder Therebinthinae gantz praecipitiret werden.« Die Fällung mit (kalt bereiteter) ſalpeterſaurer Queckſilberlöſung *) und mit Vitriol kannte Kunkel gleichfalls; in ſeinem Laboratorio chymico ſagt er: »Es läßt ſich das Gold mit einer Solutione Mercurii, welche durchs Aqua fort geſchicht, praecipitiren, und giebt einen braunen Kalk«. Aber dieſe Methode ſei in der Beziehung nicht gut, weil der Niederſchlag außer Gold auch Queckſilber enthalte. Er fährt fort: »In Summa, ſolche gefalle wem ſie will, mir ſtehet die nachfolgende beſſer an. Wenn das Gold solviret iſt, ſo solvire einen Vitriol in gemeinem Waſſer, je veneriſcher und blauer ſolcher, je beſſer er iſt; ſelbigen gieße nach der Filtrirung in die Solutionem Solis, ſo fällt dein Gold gar ſchön und hochfein, — — auf ſolche Art kann man das Gold am allerfeinſten haben«. Kunkel irrte, indem er den kupferhaltigeren Vitriol dem an Eiſen reicheren vorzog; den Eiſenvitriol als Fällungsmittel des Goldes empfahl ſpäter wieder (1752) Brandt.

Knallgold.

Die Darſtellung des Knallgoldes beſchrieb zuerſt, und mit großer Genauigkeit, Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In dem Theile ſeines letzten Teſtaments, welcher die »Handgriffe« lehrt, ſagt er: »Nimm ein gut Aquam Regis durch Salarmoniac gemacht, verſtehe, daß du neh-

*) Schon Orſchall ſagt in ſeiner Schrift: Sol sine veste (1684), ſalpeterſaure Queckſilberlöſung bringe mit der Goldſolution einen noch ſchöneren purpurfarbenen Niederſchlag hervor, als der durch Zinn bewirkte ſei.

meſt ein Pfund gut ſtark Scheid-Waſſer, und ſolvireſt darinnen acht Loth Salmiac, ſo bekommſt du ein ſtark Aquam Regis; distillier und rectificier es ſo oft durch den Helm, biß keine feces mehr im Grund bleiben, ſondern gantz rein und durchſichtig über ſich ſteiget. Alsdann nimm feine dünn geſchlagene Gold-Rollen, ſo zuvor durch den Antimonium gegoſſen worden, thue ſie in einen Kolben, geuß das Aquam Regis darauf, und laß es ſolviren, ſoviel als du Gold darinnen auflöſen kannſt; wenn es das Gold alles ſolvirt hat, ſo geuß ein wenig oleum tartari« (zerfloſſenes kohlenſaures Kali) »darein, oder sal tartari in einem wenig Brunnenwaſſer aufgelöſet und darein gegoſſen, thut eben daſſelbig, ſo wird es anfangen ſehr zu brauſen. Wenn es verbrauſet hat, ſo geuß wiederum des Oels darein, und thue das ſo oft, bis das aufgelößte Gold aus dem Waſſer alles zu Boden gefallen, und ſich nichts mehr niederſchlagen will, ſondern das Aqua Regis gantz hell und lauter wird. Wenn das geſchehen, ſo geuß dann das Aquam Regis ab, von dem Goldkalck, und ſüſſe ihn mit gemeinem Waſſer zu 8, 10 oder 12malen zum allerbeſten ab, demnach wenn ſich der Goldkalck wohl geſetzet hat, ſo geuß das Waſſer davon, und trockne den Goldkalck in der Lufft, da keine Sonne hin ſcheinet, und ja nicht über dem Feuer, denn ſo bald dieſes Pulver eine ſehr geringe Hitz oder Wärme empfindet, zündet ſich ſolches an, und thut merklichen großen Schaden, dann ſo würde es flüchtig davon gehen, mit großem Gewalt und Macht, daß ihm kein Menſch würde ſteuren können.« Baſilius giebt weiter an, durch langes Sieden mit Eſſig könne dieſem Goldkalk die detonirende Eigenſchaft wieder benommen werden: »So nun dieſes Pulver fertig, ſo nimm einen ſtarken, diſtillirten Eſſig, geuß ihn darauf und ſeud es ſtets über dem Feuer in einer guten Quantität Eſſig, und immer umgerührt, daß ſichs am Boden nicht anſetzen kann, vierundzwanzig Stunden an einander, ſo wird ihm das Schlagen wieder benommen, hab aber wohl Acht mit großer Fürſichtigkeit, daß du nicht in Gefahr geratheſt durch einige Ueberſehung«. Weiter ſagt er: »Nimm dein Goldpulver, ſetze ihm zu dreimal ſo ſchwer der beſten und ſubtileſten florum sulphuris communium, reib es wohl durch einander, und ſetze es auf einem flachen Scherben unter einem Muffel, gieb ihm ein lindes Feuer, daß hernach das Goldpulver wohl glühe«. Alſo wußte er auch wohl, daß dem Knallgold die explodirende Wirkung durch Erhitzen mit Schwefel genommen werden kann. Knallgold.

Knallgold. Den Namen Knallgold, aurum fulminans, legte diesem Präparat zuerst Beguin in seinem Tirocinio chymico (1608) bei; sonst hieß es im 17. Jahrhundert auch noch aurum volatile (bei Croll, der auch von seinen medicinischen Wirkungen spricht, in dessen Basilica chymica 1608), pulvis pyrius aureus (Goldfeuerpulver, bei Ath. Kircher in dessen Schrift: Magnes, 1641), aurum sclopetans (Knallgold, bei J. Schröder in seiner Pharmacopoea medico-physica, 1641), saffran d'or (oder or fulminant bei N. Lemery in dessen Cours de chymie, 1675), magisterium ceraunochryson, pulvis chrysoceraunius (Goldblitzpulver) u. a.

Wie von mehreren leicht explodirenden Substanzen, glaubte man auch früher von dem Knallgolde, es wirke bei der Detonation bloß abwärts. Willis widerlegte diese, zu seiner Zeit und noch später herrschende, Meinung in seiner Diatribe de fermentatione (1659) durch den Versuch, daß er in einen silbernen Löffel Knallgold und darauf eine Münze legte; bei der Explosion wurde die letztere in die Höhe geworfen, zum Beweis, daß das Knallgold nach allen Seiten hin wirkt.

In das 17. Jahrhundert zurück lassen sich die Beobachtungen verfolgen, welche darthun, daß bei der Entstehung des Knallgoldes flüchtiges Laugensalz mitwirkt. Angelus Sala, welcher in der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts thätig war, erwähnte bereits in seiner Schrift: Compositio et formula antidoti preciosi, daß man kein Knallgold erhalte, wenn man in Königswasser, das nicht mit Salmiak, sondern mit Salzsäure gemacht sei, Gold löse und mit Weinsteinsalz niederschlage (sein Processus de auro potabili enthält auch die bestimmte Angabe, daß das Knallgold seine detonirende Eigenschaft verliert, wenn es mit Schwefel gemengt, und dieser darüber abgebrannt wird). Glauber sagt in seinen Furnis novis philosophicis (1648), Gold, welches mit flüchtigem Laugensalz niedergeschlagen sei, »fulminire viel härter, als wann es durch ein Oleum Tartari gethan wäre«. In derselben Schrift findet sich auch eine Beobachtung, die darauf hinweist, daß das Knallgold, mit einer anderen Substanz gemengt, sich ohne Detonation stark erhitzen läßt; von dem Niederschlage, welchen Glauber aus Goldsolution und Kieselfeuchtigkeit machen lehrte, und der ein Gemenge von Knallgold und Kieselerde sein konnte (je nach der Zusammensetzung des angewandten Königswassers), sagt er, er entzünde und schlage nicht bei dem Trocknen, und dieses (das Trocknen) könne deshalb bei dem Feuer geschehen. Ettmüller und Fr. Hoffmann beobachteten, daß aus

einer Goldsolution, welche durch das menstruum sine strepitu *) dargestellt ist, fixes Alkali einen nicht detonirenden Niederschlag fällt. Knallgold.

Dieser Erfahrungen ungeachtet behauptete fast keiner der Chemiker jener Zeit, flüchtiges Laugensalz gehe mit ein in die Zusammensetzung des Knallgoldes. N. Lemery meinte in seinem Cours de chymie (1675), das Gold löse sich auf, indem die spitzen Molecüle des Königswassers in die Poren des Goldes eingreifen (les pointes, qui faisoient la force de l'eau regale, sont fichées dans les particules de l'or; hinsichtlich Lemery's Ansichten über die Wirkung der Lösungs- und Fällungsmittel überhaupt vergl. Theil II, Seite 308 f.). Das zugesetzte Alkali erschüttere die Säurenmolecüle, an welchen die Goldmolecüle aufgespießt seien, so daß die letzteren abbrechen, wobei aber die Spitzen der Säurenmolecüle stecken bleiben (la poudre d'or précipitée sera empreinte d'une partie du dissolvant, puis que la partie la plus aiguë de ces pointes est demeurée dedans). Die Detonation sei eine Explosion, welche durch die Verwandlung dieser Säurenmolecüle in Dampf verursacht werde (Cela se fait voir quand on la met sur le feu, car le grand bruit qu'elle fait, ne peut venir que des esprits renfermez qui écartent le corps très solide de l'or avec violence pour trouver une issuë libre, lors qu'ils sont excitez par l'action du feu). — Stahl's Specimen Becherianum (1702) enthält ganz im Allgemeinen die Ansicht, in das Knallgold gehe etwas aus dem Lösungsmittel über, in welchem das Gold gelöst gewesen sei (composita sunt solutorum praecipitationes de solventibus aliquid retinentes, ut Luna cornua, Aurum fulminans etc.). Fr. Hoffmann, in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), erklärte sich dahin, daß sich bei der Fällung des Knallgoldes elastische luftartige Theilchen an das Gold anhängen; er bestritt, daß sich dabei dem Golde ein Salpetersalz anhänge. Mehrere Chemiker behaupteten nämlich damals, und noch bis nach der Mitte des vorigen Jahrhunderts, dem Golde hänge sich, wenn es als Knallgold niedergeschlagen werde, ammoniakalischer Salpeter (salpetersaures Ammoniak) an, und dieser verursache die Detonation. Viele irrige Ansichten wurden hierüber noch aufgestellt. So behauptete Juncker in seinem Conspectus Chemiae (1730), die Detonation des Knallgoldes beruhe auf dem plötzlich aus-

*) Menstruum sine strepitu hieß damals eine wässerige Lösung von Alaun, Salpeter und Kochsalz, weil sie das Gold ohne so heftige Einwirkung, wie die des Königswassers ist, auflöst.

Knallgold. gedehnt werdenden Wassergehalte der anhängenden, übrigens unbestimmt gelassenen Salztheilchen; Black (1756) in den Essays and Observations Physical and Litterary, read before a society in Edinburgh, sie beruhe auf einer plötzlichen Entwickelung von fixer Luft; Baume in seinem Manuel de chymie (1763), in dem Knallgolde stecke eine Verbindung, die dem Schwefel (als dessen Bestandtheile Schwefelsäure und Phlogiston galten) analog aus Salpetersäure und Phlogiston zusammengesetzt sei; J. F. Meyer in seinen »Versuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöschten Kalks« (1764), das acidum pingue (vergl. Theil III, Seite 35 f.) sei bei der Detonation des Knallgoldes mit im Spiel.

Viel früher aber findet sich schon eine bei weitem richtigere Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes angedeutet, bei dem ausgezeichneten Beobachter Kunkel. Sein (14 Jahre nach seinem Tode, 1716, zuerst publicirtes) Laboratorium chymicum enthält folgende Stelle (zu deren Würdigung die Erinnerung vielleicht nicht unnöthig ist, daß unter der Terra oder dem erdartigen Bestandtheil der Metalle damals der Kalk oder das Oxyd verstanden wurde), wo er von der Präcipitation des Knallgoldes spricht: »Will man zum solviren« (zum anzuwendenden Königswasser) »keinen Salarmoniac nehmen, so kann es« (das Präcipitiren) »auch mit einem guten Spiritu urinae verrichtet werden; doch wenn dieses erstlich solviret, und man gießet viel darzu, so praecipitiret sichs wieder und wird ein ☉« (aurum) »fulminans, welches mit dem Salarmoniac nicht geschicht. Wenn du auch in diese jetzt erwehnte Solution cum Sale armoniaco, oder Spiritum urinae, ein Oleum tartari gießest, bis es verbrauset, so fällt auch ein ☉ fulminans. Hier ist nun eine Frage: Warum praecipitiret der Spiritus urinae sowohl, als das Oleum tartari, da doch das eine ein pures Sal alcali, und der Spiritus ein flüchtig Sal frigidum ist? Antwort: Wann das Sal acidum« (die Säure) »in die Terram alcali greifft, so wird das Urinosum« (das flüchtige Laugensalz) »frey, und insinuiret sich mit der Terra Solis« (dem Goldkalk), »also kann das Acidum das Gold nicht länger halten, sondern lässet es fahren. Dahingegen, wann der Spiritus urinae hineingegossen wird, so wird dadurch das Acidum in Aqua fort verändert, und kann die Theile des Goldes wieder nicht halten, weil eine Ungleichheit vom Acido und Urinoso da ist. — Dieses ist also die Operation, wann man das ☉ zu einem ☉ fulminante machen will. Ich habe einsmahlen das Gold mit einem Oleo tartari praecipitiret, das Menstruum auf die

Knallgold.

Trucke ab=destilliret, hernach edulcoriret, so habe ich zwar einen schönen Gold=Kalck, der ganz braun gewesen, bekommen, solcher aber hat nicht das geringste fulminiret, wie ich aber selbigen mit Spiritu Urinae etliche mahl imbibiret, und ganz gelinde trocken lassen werden, hat er hefftig geschlagen«. Er sagt noch, wenn ein Goldkalk sich bilde, der nicht detonire, so beruhe dies darauf, »daß die Terra Solis nicht soviel« (nicht genug) »vom Urinoso behalten«; und später: »damit man aber noch zuletzt sehen möge, was bei dem Auro fulminante gewesen, und warum es geschlagen; So nimm ein Sal Vitrioli Unc. 2. Auri fulminantis Unc. 1. Olei Vitrioli Unc. 1. s. setze solches zusammen in eine Wärme, so stößt das Oleum das Sal urinae, als das Frigidum, weg, und bleibet dein Gold gantz gediegen liegen. Und wenn es gleich etliche Wochen in der Hitze steht, so nimmt doch das Oleum nicht 1 gr. in sich. Item, wenn man ein oder etliche Untzen vom Auro fulminante in eine Retorten thut, und imbibiret es mit Oleo Vitrioli, hernach destilliret, so sublimiret sich ein Sal volatile im Halse, welches säuerlich, weil es sich proportionaliter mit dem Acido verbunden. Hieraus kannst du sehen, worinnen die Krafft im Auro fulminante gesteckt, nemlich im Sale volatili concentrato.«

Die Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes, welche Kunkel hier angedeutet hatte, wurde von Bergman und Scheele bestätigt; von dem Ersteren in einer Dissertatio de calce auri fulminante (1769), welche sich auch, umgearbeitet und vermehrt, in der Sammlung seiner Schriften (1780) findet, und von dem Letzteren in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777). Bergman erwies, daß die Gegenwart von Ammoniak zu der Bildung des Knallgoldes nothwendig ist, und daß nicht knallender Goldkalk durch Digestion mit Ammoniak in Knallgold übergeht; er betrachtete dieses als aus Goldkalk und Ammoniak bestehend, meinte übrigens, das letztere gebe nicht seiner ganzen Substanz nach, sondern nur seinem brennbaren Bestandtheile nach die Ursache der Detonation ab. Scheele hatte dieselbe Ansicht über die Zusammensetzung des Knallgoldes; er untersuchte auch die Luftart, welche bei der Detonation desselben entsteht, und bemerkte an ihr die Eigenschaften des Stickgases; außerdem fand er darin etwas Ammoniak, und spricht auch von den »zugleich losgewordenen Wässrigkeiten«. Seiner Theorie über Licht und Wärme (vergl. Theil I, 261 und Theil III, 157 u. 201 f.) gemäß nahm er an, die Detonation des Knallgoldes beruhe auf der Einwirkung der Wärme, die aus Feuerluft (Sauerstoff) und Phlo=

Knallgold. giston bestehe, auf das Knallgold, die Verbindung aus Golderde und flüchtigem Alkali, welches letztere aus verdorbener Luft (Stickgas) und Phlogiston zusammengesetzt sei. Die Golderde zerlege die Wärme und verbinde sich mit dem Phlogiston der letzteren zu metallischem Golde; die frei werdende Feuerluft vereinige sich mit dem Phlogiston des flüchtigen Alkali's, und bilde damit Wärme und Licht; die verdorbene Luft des flüchtigen Alkali's werde frei. Er sagt noch: »ich glaube auch, daß bei dem Knallgolde mehr Alkali volatile vorhanden, als von der Feuerluft zerstöhret werden kann«.

Die Ansicht von Bergman und Scheele über die Zusammensetzung des Knallgoldes wurde von den Antiphlogistikern, in ihre Sprache übersetzt, angenommen; schon bei der ersten Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde dies Präparat als oxide d'or ammoniacal bezeichnet. Die anderen Resultate von Bergman's und Scheele's Untersuchungen hier mitzutheilen, erscheint um so unnöthiger, als sie noch jetzt in den vollständigeren Lehrbüchern der Chemie angeführt werden; ebenso wenig ist hier auf die neuere Untersuchung Dumas' (1830) und die von diesem Gelehrten ausgesprochenen Ansichten über die Constitution des Knallgoldes einzugehen.

Daß bei dem Fällen der Goldsolution mit überschüssigem Ammoniak sich Gold auflöst, wurde durch Marggraf (1745) bekannt.

Löslichkeit des Goldes in Schwefelleber. Glauber sagt in seinem Tractat de natura salium (1658), sein sal mirabile (schwefelsaures Natron) solvire (in der Hitze) alle Metalle, und auch die Kohlen. Es ist wahrscheinlich, daß er es erst mit Kohle behandelte, also Schwefelleber darstellte, und daß er in dieser auch das Gold auflöste; was er in dieser Schrift als vitriolum Solis, sal aureum mirificum oder liquorem aurificum bezeichnet, scheint eine Auflösung des Goldes in Schwefelleber gewesen zu sein. Bestimmt kannte diese Stahl, dessen Observationes chymico-physico-medicae von 1698 die Behauptung enthalten, Moses habe das güldene Kalb mit Alkali und Schwefel verbrannt, und es in der Auflösung dieser goldhaltenden Schwefelleber den Israeliten zu trinken gegeben.

Rubinglas und Goldpurpur. Die Alchemisten setzten jederzeit das Gold mit rother Färbung in Beziehung; das Gold sei tinctura rubedinis, meint Geber, und Basilius

Rubinglas und Goldpurpur.

Valentinus spricht viel von dem Purpurmantel des Goldes *). Aber es liegt nichts vor, was veranlassen könnte, diese vagen Andeutungen speciell auf die Färbung des Glases durch Gold zu beziehen. Doch mögen solche Aussprüche mit veranlaßt haben, daß Libavius, noch auf andere Bemerkungen gestützt, behauptete, mit Goldauflösung könne wohl das Glas rubinroth gefärbt werden. In seiner Alchymia (welche zuerst 1595 erschien) sagt er: Rubini frequentes sunt circa montem piniferum, ubi et auri venae. Consentaneum est principia auri ibi degenerare in hanc gemmam. Ex tinctura auri rubea in liquorem seu oleum soluta, et crystalli liquore potissimum, non incommode fieri posse judicaverim. Uebrigens schreibt Libavius hier für die Bereitung mehrerer Edelsteine den Zusatz von Gold vor: Topasius conflatur ex croco Martis, minio et massa, additis auri foliis. — Hyacinthus ex coralio, massa et auri foliis. — Hyacinthus fit ex utraque (mistura) Martis et terrea Solis, u. a. — Neri, welcher gleichzeitig mit Libavius lebte (als sein Todesjahr wird 1614 angegeben), dessen Schrift de arte vitraria aber erst später gedruckt wurde, schrieb darin vor, die Lösung des Goldes in Königswasser abzudampfen, und den purpurfarbigen Rückstand mit dem Glase zu mischen. Glauber sagt in seiner Beschreibung des Menstrui universalis (1653), er habe einmal einen Goldkalk in einem Tiegel schmelzen wollen, und einigen Fluß, von Salzen gemacht, zugesetzt; »bei dem Ausgießen habe ich den Fluß blutroth gefunden, da er doch nur von weißen Salien gemacht war, und von der Anima auri,

*) Solche Stellen, die ganz allgemein gehalten sind, dürfen nur mit der größten Vorsicht auf etwas Specielles bezogen werden; so die folgende, welcher man wohl den Sinn unterlegen könnte, daß der Niederschlag aus einer Goldsolution eine sehr stark tingirende Kraft auf Glas habe. Wo Basilius Valentinus, in seinem letzten Testament, »von dem Universal dieser ganzen Welt« handelt, sagt er, der Purpurmantel des Königs und sulphur solis seien dasselbe; und von der so bezeichneten Substanz spricht er in seinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weisen«: »Also wer da unsern unverbrennlichen Schwefel aller Weisen bereiten will, der nehme zuvor Achtung für sich, daß er unsern Schwefel suche in einem, da er unverbrennlich innen ist: welches nicht geschehen kann, es habe denn das versalzene Meer den Leichnam verschlungen, und auch ganz und gar wieder von sich ausgeworfen; alsdann erhöhe ihn in seinem Grad, auf daß er alle anderen Sternen des Himmels in seiner Klarheit weit übertreffe, und in seinem Wesen so blutreich worden wie der Pelican, wenn er sich in seine Brust verwundet, alsdann ohne Kränkung seines Leibes seiner Jungen viel ernehret, und von seinem Blute speisen kann«.

Rubinglas und Goldpurpur.

die er an sich gezogen, sich gefärbet«. In seinen Furnis novis philosophicis (1648) sagt er, wenn man Goldsolution mit Kieselfeuchtigkeit fälle, so werde der Niederschlag (Goldoxyd, Kieselerde und anhängende Kieselfeuchtigkeit) bei dem Glühen schön purpurfarbig, verliere aber diese Farbe bei längerem Erhitzen. Ebendaselbst schreibt er vor, diesen Niederschlag mit liquor silicum (Kieselfeuchtigkeit) vermischt zu schmelzen, »daß der liquor mit dem Goldkalk fliesse als Wasser, und erhalte solches so lang im Fluss, bis daß der liquor und Goldkalk zusammen einem durchsichtigen schönen Rubin gleich worden sei«. In dem IV. Theile derselben Schrift, wo er von der Nachahmung der Edelsteine handelt, sagt er aber, der Niederschlag der Goldsolution mittelst Kieselfeuchtigkeit färbe das Glas zu Saphir; »so man aber des Goldes, welches mit Regulo Martis Nitroso in einen solvirlichen Rubin geschmolzen ist, zu unc. j.« (des Glassatzes) »drei, vier, fünff oder sechs Granen nimbt, werden über die Massen schöne Rubinen daraus«. Ebenso erwähnt Tachenius in seinem Tractat de morborum principe (1668), daß Knallgold mit Glas geschmolzen diesem eine Purpurfarbe mittheile; und Boyle in seinen Experiments and Considerations about the Porosity of Bodies (1684), daß sich der Boden eines Glaskolbens, in welchem er Goldamalgam erhitzt hatte, rubinroth gefärbt habe. In den Schriften der deutschen Naturforscher von 1678 finden sich dagegen Beobachtungen von Frieben, nach welchen das Gold dem Glase bald eine Gold-, bald eine Amethystfarbe mittheile.

Mehr Aufmerksamkeit schenkte man der Färbung des Glases durch Gold, nachdem man das letztere in der Gestalt von Goldpurpur zu gewinnen und dem Glase zuzusetzen gelernt hatte. Die erste Erwähnung dieses Präparates, daß Goldlösung durch Zinn niedergeschlagen werde, findet sich in dem IV. Theile von Glauber's Schrift »Teutschlands Wolfarth« (1659). Die Niederschlagung des Goldes aus seiner Lösung durch Zinnsolution kannte Andreas Cassius (welcher 1632 zu Leyden promovirte und später als Arzt in Hamburg lebte); dieser selbst schrieb Nichts über die Bereitung des Goldpurpurs, welcher nach ihm später Purpura mineralis Cassii genannt worden ist; wohl aber sein gleichnamiger Sohn (welcher Arzt zu Lübeck war) in einer Schrift: De extremo illo et perfectissimo naturae opificio ac principe terrenorum sidere, Auro, et admiranda ejus natura — — cogitata, experimentis illustrata (1685), aber sehr kurz (Est tamen modus, qui hactenus secretior fuit, quo, per singularem auri mediante

liquore Jovis praecipitationem, sulphur ejus fixum eleganter extravertitur). Schon früher (1684) schrieb Joh. Christ. Orschall (welcher eine Zeitlang in hessischen Diensten als Bergbeamter stand und vielerlei Schicksale hatte) in seinem Tractat: »Sol sine veste oder dreißig Experimenta dem Gold seinen Purpur auszuziehen«, daß er von Cassius gelernt habe, das Gold mit dem Zinn niederzuschlagen, und daß dieser mit dem dadurch gefärbten Rubinglas gehandelt habe. Rubinglas und Goldpurpur.

Schon vor der Veröffentlichung dieser Schriften scheint sich Kunkel mit der Färbung des Glases durch Gold beschäftigt zu haben. In seiner Ars vitraria (welche zuerst 1679 erschien) sagt er: »Ich kann das feinste Roth machen, weil es mir aber gar viel Zeit, Mühe und Arbeit gekostet und eine sehr rare Sache ist, also wird es mich niemand verdenken, daß ich es für diesmal nicht gemein mache«. Zu derselben Zeit (1679) trat er in die Dienste des Kurfürsten Friedrich Wilhelm von Brandenburg, welcher sich für die Anfertigung des Rubinglases so sehr interessirte, daß er 1600 Dukaten zu dieser Arbeit hergab. In der That verfertigte Kunkel nun auch viel davon, und erzählt in seinem Laboratorio chymico viele Specialitäten darüber, von einzelnen dargestellten Gefäßen u. s. w. Ueber den Antheil, welchen er an der Erfindung hat, sagt er: »Es war ein Doctor Medicinae, mit Namen Cassius, der erfand die Praecipitationem Solis cum Jove, worzu vielleicht Glauber mag Anlaß gegeben haben, solches stelle ich dahin. Dieser jetzt bemeldte Doctor Cassius versuchte es ins Glaß zu bringen, wenn er es aber wollte in ein Glaß formiren, oder wenn es aus dem Feuer kam, war es klar wie ein ander Krystall, und konnte es zu keiner beständigen Röthe bringen. Er mag aber dieses, als ein curioser Mann, bei den Glaß-Lampen-Blasern observiret haben, daß offt durch Malaxirung in den Flammen der Lampen eine Couleur anders wird, als sie sonst ist, derowegen er solches auch versuchen wollen, und also die schönste Rubin-Couleur gewahret worden. Als ich dieses erfuhr, legte ich alsofort Hand an, aber was ich vor Mühe hatte, die Composition zu treffen und zu finden, und wie man es beständig roth kriegen sollte, weiß ich am besten.« Uebrigens ist die von Mehreren ausgesprochene Behauptung unrichtig, Kunkel habe nicht selbst angegeben, mit welchem Goldpräparat er das Glas färbe. Denn in dem (freilich erst nach seinem Tode publicirten, aber doch offenbar von ihm für den Druck ausgearbeiteten) Laboratorio chymico sagt er, wo er von dem Zinn handelt, dessen Auflösung in Königs-

wasser er beschreibt: »Mit dieser Solution wird das Gold so schön von Farbe praecipitiret, daß es schöner nicht sein kann, dadurch das Krystall-Glaß die schönste Rubinfarbe erlanget«. Außerdem bemerkt er noch an einer andern Stelle derselben Schrift: »Es hat mit diesem Rubinglase die Art, daß wenn das ☉« (Gold) »anfänglich darunter schmelzet, es wie ein Krystall aus dem Feuer kommt, und erst hernach in einem gelinden Feuer ganz roth werden müsse«.

Oxyde des Goldes.

Aus viel neuerer Zeit als die bisher besprochenen Verbindungen des Goldes datirt die Kenntniß seiner Oxyde. Was in früherer Zeit als Goldkalk benannt wurde, war meist nur fein zertheiltes metallisches Gold; Bergman zuerst behauptete, der aus Goldsolution mit fixen Alkalien entstehende Niederschlag sei Gold, welches seines Phlogistons beraubt, nach der neueren Ausdrucksweise also mit Sauerstoff vereinigt, sei. Besser lehrten Proust 1806 und Oberkampf 1811 das Goldoxyd kennen (letzterer auch zuerst das Schwefelgold); Berzelius entdeckte 1811 das Goldoxydul und das Goldchlorür.

Platin.

Ueber kein Metall, in Beziehung auf die Zeit, wo es zuerst bekannt war, sind so gewagte Behauptungen aufgestellt worden, als über das Platin. In dem vorhergehenden Jahrhundert, bald nachdem das Platin allgemeiner bekannt geworden war, wurde behauptet, der metallische Körper, welchen die Alten als Elektrum bezeichneten (vergl. Seite 206), sei Platin gewesen; in dem jetzigen, noch vor ganz kurzer Zeit, wurde diese Hypothese vertheidigt, und zudem die Ansicht ausgesprochen, auch was bei den Griechen als Kassiteros (vergl. Seite 126) bezeichnet wurde, sei Platin gewesen. Den Römern soll, nach einer in neuerer Zeit aufgestellten Behauptung, das Platin bekannt gewesen sein, und man hat sich dabei auf Plinius gestützt, welcher bei der Besprechung des Zinns sich so ausdrückt: Certum est, (plumbum album, Zinn) in Lusitania gigni, et in Gallaecia: summa tellure arenosa et coloris nigri; pondere tantum ea deprehenditur. Interveniunt et minuti calculi, maxime torrentibus siccatis. Lavant eas arenas metallici, et quod subsidit, coquunt in fornacibus. »Invenitur et in aurariis metallis, quae aluta vocant; aqua immissa eluente calculos nigros

paulum candore variatos, quibus eadem gravitas quae auro, et ideo in calathis (Waſchkörben), in quibus aurum colligitur, remanent cum eo«; postea caminis separantur, conflatique in album plumbum resolvuntur *). Es kann einige Entſchuldigung finden, wenn ein Hiſtoriker bei der Benutzung älterer Schriften vielleicht einmal eine falſche Folgerung aus einer Stelle zieht, weil er dieſe nicht in dem ganz vollſtändigen Zuſammenhang aufgefaßt hat, aber es iſt doch etwas leichtſinnig, wenn man (wie dies geſchehen iſt) die oben mit Anführungszeichen abgegrenzte Stelle anführt, um zu beweiſen, die Alten haben das Platin gekannt; wenn man ſagt, nur Platin könne der Körper ſein, welchem hier gleiches ſpecifiſches Gewicht wie dem Golde zugeſchrieben werde. Es iſt leichtſinnig, dieſe Behauptung aufzuſtellen, weil die oberflächlichſte wie die gründlichſte Betrachtung zeigt, daß Plinius hier nur ſagen wollte, das Zinnerz ſetze ſich wie Gold, und wenn es mit dieſem zuſammen vorkomme, mit dieſem, bei dem Waſchen ab; unverantwortlich iſt es aber, die gleich nachfolgende Ausſage Plinius' (welche jene Behauptung von vornherein widerlegt): man ſchmelze dieſes vermeintliche Platin in Oefen zu Zinn, zu überſehen oder zu verſchweigen. Leichtſinnig iſt es auch, eine ungefähre Angabe Plinius' über die Schwere eines Körpers für eine Dichtigkeitsbeſtimmung, aus der ſich etwas folgern laſſe, zu halten; welche Kenntniſſe Plinius über das ſpecifiſche Gewicht der Metalle, und des Goldes namentlich, hatte, geht genügend daraus hervor, daß er dem Blei eine größere Schwere als dem Golde zuſchrieb (Nec pondere, aut facilitate materiae [vergl. Seite 205], praelatum e[i] [aurum] ceteris metallis, quum cedat per utrumque plumbo, ſagt er bei der Unterſuchung, weshalb man das Gold ſo hoch ſchätze).

Platin.

So ſehr alt iſt alſo die Bekanntſchaft des Platins, nach unſerem jetzigen Wiſſen, nicht. Aber im 16. Jahrhundert ſcheint man es doch ſchon beachtet zu haben. Julius Cäſar Scaliger (welcher 1558 ſtarb) be-

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

*) Postea separantur, caminisque conflati in album plumbum resolvuntur, nach einer andern und, wie Schubarth zuerſt erinnert hat, wohl richtigeren Lesart. Dieſer Gelehrte hat gegen die Anſicht, den Alten ſei das Platin unter der Bezeichnung als plumbum album bekannt geweſen, dieſelben Gründe geltend gemacht, welche oben angeführt ſind. In der Uebereinſtimmung ſeines Urtheils mit meiner Widerlegung ſcheint mir eine Beſtätigung der Richtigkeit derſelben zu liegen, und ich laſſe ſie hier ſtehen, wie ich ſie früher, unabhängig von Schubarth's Arbeit, niederſchrieb.

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

kämpfte in seinen Exercitationibus exotericis de subtilitate den Cardanus, und auch die von diesem über die Metalle geäußerten Ansichten: Metallum, inquis, est quod liquescere potest; et cum redit, durum manet. Hiernach wäre aber das Queckſilber kein Metall. Praeterea scito, in fonduribus qui tractus est inter Mexicum et Dariem, fodinas esse orichalci, quod nullo igni, nullis Hispanicis artibus, hactenus liquescere potuit. Adhaec non omnibus metallis verbum liquescere videmus convenire. Die Unschmelzbarkeit eines metallischen Körpers, welcher aus den Bergwerken von Darien komme, stehe also dem im Wege, daß man alle Metalle als schmelzbar definiren dürfe. Bedenkt man nun, daß sich in der Nähe von Darien (in den Provinzen Antioquia und Choko in Neu-Granada, und älteren Autoritäten zufolge bei Carthagena, welches an dem Meerbusen von Darien liegt) Platin reichlich findet, so scheint es wahrscheinlich, daß der von Scaliger angeführte Körper Platin gewesen sei.

Erst zweihundert Jahre später wurde wieder auf das Platin geachtet, aber dann beschäftigten sich auch die Chemiker andauernd mit ihm. Der spanische Gelehrte Don Antonio de Ulloa, welcher an der französischen Expedition zu einer Gradmessung unter dem Aequator, womit Bouguer und Condamine 1735 beauftragt wurden, Theil nahm, erwähnt dieses Metalls, in seiner 1748 erschienenen Relacion historica del Viage a la America meridional, als eines unbearbeitbaren metallischen Steines, welcher sogar verhindere, daß man die Golderze nützen könne, wenn er sich darin in zu großer Menge finde. — Als ein eigenthümliches Metall beschrieb es zuerst Watson, in den Philosophical Transactions für 1750; er giebt an, er habe es etwa neun Jahre früher von einem Engländer Charles Wood erhalten, der einige Proben davon, die aus Carthagena nach Jamaika gekommen seien, von da nach England gebracht habe. Watson nannte das Platin ein Halbmetall. — Zunächst lieferte Scheffer eine genauere chemische Untersuchung desselben, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1752; der Ueberschrift nach handelt sie »von dem weißen Gold, oder siebenten Metall, in Spanien Platina del Pinto, kleines Silber von Pinto, genannt« (Platina ist das Diminutiv von Plata, der spanischen Bezeichnung für Silber; der Beinamen del Pinto wurde ihr gegeben, weil man zuerst auf ihr Vorkommen im Goldsande des Flusses Pinto achtete). Scheffer beschrieb die Unlöslichkeit des Platins in Scheidewasser und seine Löslichkeit in Königswasser, auch daß es aus dieser

Lösung durch Queckſilber gefällt werde; er gab an, daß es für ſich in dem ſtärkſten Ofenfeuer unſchmelzbar, aber mit anderen Metallen legirbar ſei, und daß es mit der Beihülfe von Arſenik geſchmolzen werden könne. Er erklärte den neuen Körper für ein wahres und edles Metall, und glaubte, ſeiner Unveränderlichkeit an der Luft wegen eigne er ſich vorzüglich zu Spiegeln für Teleſkope. — In den Philosophical Transactions für 1753 wurde eine Reihe von Arbeiten über das Platin von Lewis veröffentlicht, welche übrigens, den dabei gegebenen Nachrichten zufolge, erſt im Jahre 1754 der Royal Society mitgetheilt wurden; ſeine Verſuche gingen auf die Unſchmelzbarkeit des Platins, ſein Verhalten zu Säuren, die Präcipitation ſeiner Löſung durch flüchtiges Alkali (es iſt angegeben, es bilde ſich ein rothes Pulver, welches bei wiederholter Behandlung mit Waſſer ſich darin löslich zeige und einer großen Quantität deſſelben eine gelbe Farbe mittheile, und welches erhitzt ſchwärzlich werde) und durch andere Metalle, und ſeine Legirbarkeit mit anderen Metallen; daß Arſenik es leichtflüſſiger macht, erwähnte er nicht. — In den Schriften der Berliner Akademie für 1757 erſchien Marggraf's Unterſuchung des Platins, welche viele Verſuche über das Verhalten dieſes Metalls und ſeiner Löſung zu einer Menge von Subſtanzen enthält; ich halte keines der Reſultate für bedeutend genug, daß es hier ſpecieller anzuführen ſei, mit Ausnahme der für die Analyſe wichtig gewordenen, und von Marggraf als ſonderbar hervorgehobenen Wahrnehmung, daß die Platinſolution mit den Laugenſalzen im Allgemeinen einen orangegelben Niederſchlag gebe, außer mit dem Mineralalkali, mit welchem vermiſcht die Auflöſung klar bleibe. — Macquer's und Baumé's gemeinſchaftliche Abhandlung über das Platin, welche die Schriften der Pariſer Akademie für 1758 enthalten, brachte nichts Neues, außer daß ſich dieſes Metall in dem Focus eines ſtarken Brennſpiegels ſchmelzen laſſe. Außerdem enthält dieſe Abhandlung eine Nachricht, welche erklärt, weshalb das Platin früher ſo ſelten war; die ſpaniſche Regierung hatte verboten, es in den Handel zu bringen (die Urſache war, daß das Gold mit verhältnißmäßig viel Platin verſetzt werden kann, ohne daß ſich die Farbe bemerklich ändert, was zu Verfälſchungen benutzt wurde). — Cronſtedt, welcher in den Schriften der ſchwediſchen Akademie für 1764 einige Verſuche über das Platin veröffentlichte, beſtätigte Scheffer's Angabe, daß es durch Arſenik ſchmelzbar werde. — Reichhaltiger an neuen Beobachtungen war Bergman's Unterſuchung über dieſen Gegenſtand, welche in den Schrif-

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

Erkenntniß des Platins als eines eigenthümlichen Metalls.

ten derselben Akademie für 1777 enthalten ist. Er berichtigte Marggraf's Angaben über das Verhalten der Platinlösung zu Laugensalzen dahin, daß Kali und Ammoniak schon in geringer Menge mit der (sauren) Lösung einen Niederschlag hervorbringen, während reines Natron erst in größerer Quantität zugesetzt einen Niederschlag gebe, der im siedenden Wasser unlöslich sei; doch bleibe die Flüssigkeit über dem Niederschlage immer gelb. Den Präcipitat mit Ammoniak (Platinsalmiak) oder Kali (Platinchlorid-Chlorkalium) beschrieb er als ein rothes krystallinisches Pulver, welches bei allmäliger Entstehung oktaëdrische Krystalle zeige; manchmal entstehen nach ihm auch eben solche durchsichtige Krystalle von hochgelber Farbe. Er wußte, daß Platinlösung durch Kalkwasser (im Sonnenlicht) gefällt wird. Den Niederschlag aus der Platinlösung mit Salmiak scheint er für verschieden von dem mit (wenigem) Ammoniak erhaltenen angesehen zu haben; er beschreibt den ersteren als aus dunkelrothen oktaëdrischen Krystallen bestehend, und meint, er sei ein dreifaches Salz, welches die Bestandtheile des Salmiaks nebst Platin enthalte; er führt an, dieser Niederschlag entstehe auch aus Platinsolution mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Ammoniak. Er erklärte sich endlich gegen Diejenigen, welche das Platin nicht für ein eigenthümliches Metall, sondern (wie namentlich Buffon 1774) für eine natürliche Legirung von Gold und Eisen hielten. — Besonders ämsig untersuchte aber das Platin der (1787 gestorbene) Graf von Sickingen, um 1772, welcher damals als kurpfälzischer Gesandter zu Paris lebte. Er scheint die Schweißbarkeit des Platins zuerst dargethan zu haben; er stellte Platinblech und Platindraht dar. Er gab bereits an, daß das mit Silber vereinigte Platin sich in Salpetersäure mit dem ersteren auflöse (auf dieselbe Erscheinung machte auch Tillet in den Schriften der Pariser Akademie für 1779, welche aber erst 1782 publicirt wurden, aufmerksam).

Seine Versuche wurden 1778 der französischen Akademie mitgetheilt, und sollten in den Abhandlungen auswärtiger Gelehrten veröffentlicht werden; dies verzögerte sich aber, und in der Zwischenzeit publicirten andere Sickingen's Entdeckungen als ihr Eigenthum; so versicherte Crell, der mit diesem in Correspondenz stand, der Graf von Milly habe Sickingen's Methode, den Niederschlag aus Platinlösung mit Salmiak zu glühen und zu dehnbarem Platin zusammenzuhämmern, in einer angeblich eigenen Abhandlung der Gesellschaft der Wissenschaften zu Madrit vorgelegt. 1782 erschienen die Untersuchungen Sickingen's im Deutschen, unter dem Titel:

»Versuche über die Platina«. — Es sind dieses die wichtigsten Arbeiten über das Platin, welche im vorigen Jahrhundert veröffentlicht wurden. Sie waren sämmtlich mit amerikanischem Platin angestellt. Am Ural bemerkte man seit 1819 in den Goldwäschereien Körner eines weißen Metalls, dessen Natur unbekannt war; 1823 entdeckte man Platin in ihnen. — Aus den neueren Untersuchungen über das Platin ist weiter unten nur der Wirkung dieses Metalls auf Weingeistdämpfe, Wasserstoff u. a. zu erwähnen.

Bearbeitung des Platins.

Die Bearbeitung des Platins, namentlich die Kunst, Gefäße daraus zu bereiten, machte nur sehr langsame Fortschritte. Achard beschrieb 1784, daß der aus Platin und Arsenik zusammengeschmolzene Körper den Arsenik bei dem Glühen fahren läßt, und daß schmiedbares Platin zurückbleibt; er stellte damals bereits einen, wohl den ersten, Platintiegel dar. Derselben Methode bediente man sich seit 1787 zu Paris, wo Chabanneau und Jeanetty sich in der Bearbeitung des Platins auszeichneten. Doch ergaben sich bei dieser Methode mancherlei Nachtheile; als noch weniger praktisch erwiesen sich andere Vorschläge, dehnbares Platin zu erhalten, wie z. B. B. Pelletier's (1789), das Platin durch Zusatz von Phosphor zu schmelzen und den letzteren dann zu verjagen, und des Grafen Mussin-Puschkin (1800), Platinamalgam unter starkem Druck durch Hitze zu zersetzen. Auch gehörten Platingeräthschaften noch lange bei den Chemikern zu den Seltenheiten. So konnten V. Rose d. J. und Karsten zu Berlin, als sie 1801 die Angaben von Guyton de Morveau und Desormes über die Mischung der Alkalien (vergl. Theil III, Seite 59) prüfen wollten, wegen Mangels an einem Platintiegel nicht zu sicheren Resultaten kommen. In dem Anfange dieses Jahrhunderts beschäftigte sich Wollaston mit der Darstellung reinen, schmiedebaren Platins, hielt aber sein Verfahren, aus welchem er reichliche Einkünfte zog, lange geheim. Es ist möglich, daß dieses Verfahren sich eigentlich auf die Angaben stützte, welche Knight in London schon 1800 veröffentlichte; um Platin dehnbar zu machen, schrieb dieser nämlich vor, das rohe Platin aufzulösen, mit Salmiak zu fällen, den getrockneten Niederschlag in eine konische Form von Tiegelmasse einzustampfen, ihn darin zum Glühen zu erhitzen und mittelst eines Stempels von derselben Masse zusammenzudrücken; man erhalte das Platin als eine zusammenhängende Metallmasse, die weiter bearbeitet werden könne. Eine ähnliche Methode beschrieb Barruel 1822; es sollte nach dieser das Platinpulver erst in einem Tiegel zusammengedrückt und geglüht, und dann in einer Stahl-

form stark gepreßt werden. Wollaston selbst veröffentlichte sein Verfahren erst 1828.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

H. Davy theilte der Royal Society zu London im Januar 1817 mit, daß in Gemengen aus Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft mit Wasserstoff-, Kohlenoxyd-, ölerzeugendem oder Cyangas oder mit Blausäure-, Weingeist-, Aether- oder Terpenthinöldampf Platindraht (oder Blech), welcher, nicht bis zum Glühen erhitzt, hineingethan wird, erglüht, und daß das Gasgemenge dabei langsam, und in einigen Fällen selbst rasch, verbrennt; unter den anderen Metallen fand er nur an dem Palladium ähnliche Wirksamkeit. Erman in Berlin zeigte 1818, daß feiner Platindraht, um diese Erscheinung in den Gasgemengen hervorzubringen, vorher nur auf 50 bis 51° erwärmt zu werden braucht. Edmund Davy (Professor der Chemie in Dublin) entdeckte 1820, daß der Körper, welcher durch Fällen einer Platinlösung mit Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlags mit Salpetersäure, Abdampfen und Kochen des Rückstandes mit Alkohol erhalten wird, mit Weingeist befeuchtet an der Luft unter Verbrennung des Weingeistes erglüht. Döbereiner *) fand 1822, daß der Rückstand von der Erhitzung des Platinsalmiaks, schwach erwärmt und mit Alkohol an der Luft in Berührung gebracht, dieselbe Erscheinung zeigt, und 1823,

*) Johann Wolfgang Döbereiner wurde 1780 zu Hof geboren. Er widmete sich der Pharmacie, welche er von seinem funfzehnten Jahre an zu Münchberg erlernte und von 1799 an in Karlsruhe und Straßburg ausübte; an diesen letzteren Orten studirte er auch mit Eifer die Grundlagen und Hülfswissenschaften der Pharmacie. 1803 unternahm er ein mercantilisches Geschäft, welches er aber 1805 wieder aufgab, um sich ganz dem Studium der Chemie zu widmen. Für diese Wissenschaft wurde er 1810, nach Göttling's Tode, an der Universität Jena zum Professor ernannt, wo er noch wirkt. Von seinen Schriften nennen wir hier: »Elemente der pharmaceutischen Chemie« (2te Aufl. 1819); »Anfangsgründe der Chemie und Stöchiometrie« (3te Aufl. 1826); »Grundriß der allgemeinen Chemie« (3te Aufl. 1826 und Supplement dazu 1837); »Deutsches Apothekerbuch« (gemeinschaftlich mit seinem Sohn Fr. Döbereiner seit 1840); »Zur pneumatischen Chemie« (5 Bände, 1821—1825); »Zur Gährungschemie« (1822); »Ueber neu entdeckte höchst merkwürdige Eigenschaften des Platins« (1823); »Beiträge zur physikalischen Chemie« (3 Hefte, 1824—1836); »Zur Chemie des Platins« (1836). Außerdem ist er der Verfasser vieler Abhandlungen, die in wissenschaftlichen Zeitschriften, namentlich in Gehlen's und in Schweigger's Journalen, erschienen.

daß fein zertheiltes Platin einen Strom von Wasserstoffgas, welcher auf dasselbe bei Zutritt der Luft geleitet wird, entzündet. Was die Wissenschaft und was das praktische Leben dieser Entdeckung zu danken hat, ist bekannt; mit der Anwendung dieser Entdeckung zu der so verbreiteten Zündlampe beschenkte Döbereiner die Mitwelt, während sonst oft ungleich weniger wichtige praktische Anwendung wissenschaftlicher Entdeckungen (man erinnere sich z. B. der Erfindung des jetzt fast vergessenen Kaleidoskops durch Brewster) als Privatspeculation zur Erwerbung von Reichthümern genutzt worden ist. — Die Umstände, unter welchen das Platin solche Wirksamkeit zeigt, und welchen anderen Substanzen eine ähnliche zukommt, untersuchten besonders vollständig Thénard und Dulong, noch 1823.

Wirkung des Platins auf Wasserstoffgas, Weingeistdampf u. a.

Ueber die, in die neuere Zeit fallende, Erkenntniß der anderen mit dem Platin vorkommenden Metalle mögen nur einige kürzere Angaben hinsichtlich der ersten Entdeckung derselben hier Platz finden. Unter ihnen wurde zuerst das Palladium bekannt. Im Jahre 1803 wurde zu London ein anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, mit der Nachricht, ein neues Metall, Palladium, sei bei dem Handlungshause Forster zu verkaufen. Chenevix *) glaubte, wegen der ungewöhnlichen Art der Ankündigung, es stecke eine Betrügerei dahinter; er brachte den ganzen Vorrath des neuen Körpers an sich, untersuchte ihn mit der vorgefaßten Meinung, er müsse eine Legirung von bekannten Metallen sein, und glaubte aus seinen Versuchen den Schluß ziehen zu dürfen, er sei ein eigenthümlich dargestelltes Platinamalgam. Diese Versuche und seine angebliche Methode, wie man sogenanntes Palla-

Palladium.

*) Richard Chenevix, ein Irländer, war während der Schreckenszeit in Paris, und wurde hier, in Gesellschaft mit einigen französischen Chemikern, in das Gefängniß geworfen. In der Unterhaltung mit diesen erwachte bei ihm Neigung zur Chemie, und nach seiner Freilassung machte er sich bald als fleißiger Analytiker bekannt. Viele Feinde zog er sich im Anfange dieses Jahrhunderts in Deutschland dadurch zu, daß er den damals herrschenden naturphilosophischen Ansichten schroff entgegentrat. In Folge des oben erzählten Vorfalles wandte er sich ganz von der Chemie ab. — Seine Untersuchungen veröffentlichte er in den Philosophical Transactions, Tilloch's Philosophical Magazin, Nicholson's Journal, den Annales de Chimie und anderen Zeitschriften. Seine Remarks upon chemical nomenclature erschienen 1802.

Palladium. dium darstellen könne, legte er der Royal Society zu London vor, wo sie Wollaston, als Secretär der Gesellschaft, vorlas; sodann wurde die Abhandlung auch in den Philosophical Transactions abgedruckt. Gleich nachher wurde ein anderes anonymes Schreiben in Umlauf gebracht, worin eine bedeutende Prämie dem versprochen wurde, welcher nach Chenevix' Vorschrift oder nach irgend einer anderen Methode Einen Gran Palladium künstlich darstelle. Niemand meldete sich; auch versuchten Val. Rose d. J., Gehlen, Trommsdorff und Richter vergebens, auf dem von Chenevix vorgeschriebenen Wege einen Körper, der die für das Palladium angegebenen Eigenschaften habe, darzustellen. 1804 veröffentlichte Wollaston, daß er das Palladium entdeckt habe, und beschrieb das Verfahren, wie es aus dem Platinerz auszuziehen sei. — Der Name ist von dem durch Olbers 1802 entdeckten und als Pallas bezeichneten Planeten entlehnt.

Rhodium. Als Wollaston *) sich als Entdecker des Palladiums nannte (1804), kündigte er zugleich an, daß noch ein neues Metall in dem rohen Platinerz enthalten sei, das Rhodium. Diesen Namen wählte er dafür (nach dem griechischen Worte ῥοδόεις, rosig), weil die sauren Lösungen desselben in der Regel rosenroth sind.

Iridium und Osmium. Smithson Tennant **) entdeckte 1802 an dem Rückstande, welcher bei Behandlung des rohen Platinerzes mit Königswasser bleibt, beson-

---

*) William Hyde Wollaston, der Sohn eines Geistlichen zu Chiselhurst, war 1766 geboren. Er studirte die Arzneikunde zu Cambridge und London, und promovirte an der ersteren Universität. Dann prakticirte er einige Jahre zu Bury St. Edmunds und später zu London. Hier meldete er sich zu einer Stelle, welche an dem St. George's Hospital erledigt war; da ihm ein anderer, seiner Ansicht nach weniger Befähigter, vorgezogen wurde, gab er die Medicin ganz auf, und beschäftigte sich nun vorzugsweise mit Physik und Chemie. 1793 wurde er zum Mitgliede der Royal Society und später zum Secretär dieser Anstalt ernannt. Er starb im Anfange des Jahres 1829, nach längerem schmerzhaften Krankenlager. — Seine Untersuchungen publicirte er vorzüglich in den Philosophical Transactions seit 1797, und in Thomson's Annals of Philosophy.

**) Smithson Tennant war der Sohn eines englischen Geistlichen, und zu Selby in Yorkshire 1761 geboren. Um Medicin zu studiren, bezog er 1781 die Universität zu Edinburg, wo er unter Black Chemie studirte, und 1782 die zu Cambridge, wo er sich hauptsächlich mit Chemie, Botanik und Mathematik beschäftigte. 1784 bereiste er Dänemark und Schweden und wurde hier mit Scheele bekannt; bald darauf bereiste er Frankreich und die Niederlande.

dere Eigenschaften, die ihn zu der Vermuthung leiteten, er enthalte ein neues Metall. Während er noch mit dieser Untersuchung beschäftigt war, wandte auch Descotils *) diesem Gegenstande seine Aufmerksamkeit zu; die Resultate seiner Versuche veröffentlichte dieser 1803. Er fand, daß rohes Platinerz stark geglüht einen blauen Sublimat giebt; daß eine Auflösung von rohem Platin mit Salmiak einen um so braunrotheren Niederschlag giebt, je mehr von dem schwarzen Pulver, welches bei der ersten Einwirkung des Königswassers auf rohes Platin bleibt, in der Lösung enthalten ist. Er zeigte, daß die verschiedene Farbe solcher Niederschläge nicht auf dem Gehalt an verschiedenen Oxydationsstufen des Platins beruhe, sondern daß in ihnen verschiedene Metalle enthalten seien (das aus dem gelben Salmiakniederschlag reducirte Metall [Platin] löste sich leicht in Königswasser, das aus dem braunrothen reducirte hingegen löste sich nie vollständig in dieser Säure). Als er den braunrothen Salmiakniederschlag glühte, und Sauerstoff darüber leitete, erhielt er einen blauen Sublimat, und das im Rückstand enthaltene Metall war in Königswasser leicht lösliches Platin. Aus mehreren Versuchen der Art zog er den Schluß, die dunkel gefärbten Platinsalze enthalten ein eigenthümliches Metall, welches für sich fast unlöslich, mit Platin vereinigt aber im Königswasser löslich sei, und dessen Oxyde zum Theil flüchtig seien. Zu ähnlichen Resultaten gelangten Fourcroy und Vauquelin, welche zu gleicher Zeit sich mit diesem Gegenstande beschäftigten; sie behandelten den Rückstand, welchen rohes Platin mit Königswasser digerirt läßt, mit Aetzkali in der Hitze, neutralisirten die gebildete und in Wasser gelöste Masse mit Salzsäure, und erhielten eine gelbe Flüssigkeit.

Von 1786 bis 1788 lebte er wieder zu Cambridge, von dem letzteren Jahre an längere Zeit zu London. 1792 kam er wieder nach Frankreich und kehrte 1793, nach einer Reise durch Italien und Deutschland, nach London zurück. 1813 wurde er Professor der Chemie an der Universität Cambridge. 1814 besuchte er das südliche Frankreich, und starb 1815 auf der Rückreise zu Boulogne, in Folge eines Sturzes mit dem Pferde. — Seine chemischen Untersuchungen wurden in den Philosophical Transactions, von 1791 an, veröffentlicht.

*) Hippolyte Victor Collet-Descotils war 1773 zu Caën geboren. Er bestimmte sich für das Bergwesen, studirte Chemie unter Vauquelin, begleitete 1798 die französische Expedition nach Aegypten, und war dort Mitglied des Institut d'Egypte. Nach seiner Zurückkunft nach Frankreich wurde er als Professor der Chemie an der Ecole des mines angestellt. Er starb 1815.

Iridium und Osmium.

Daraus stellten sie ein Metall dar, welches sich nur äußerst schwierig in Königswasser löste, und dessen Lösung durch Salmiak nicht niedergeschlagen wurde. Sie erklärten dieses Metall für neu, und glaubten, es ertheile mit Platin vereinigt dem Salmiakniederschlag des letzteren eine dunkle Färbung. Diese Resultate publicirten sie 1803; im folgenden Jahre veröffentlichten sie eine ausführlichere Untersuchung über das neue Metall, und gaben an, es sei spröde, könne zum Theil durch Hitze verflüchtigt werden, sei fast unangreifbar selbst durch Königswasser, oxydire sich aber durch Erhitzen mit Aetzkali, u. s. w. Sie sowohl, wie Descotils, glaubten es mit Einem eigenthümlichen Metall zu thun zu haben; bald darauf (noch 1804) zeigte Smithson Tennant, daß in dem Rückstande der Einwirkung des Königswassers auf rohe Platina zwei neue Metalle sich befinden, welche er als Osmium (von dem griechischen Worte ὀσμή, Geruch, wegen des eigenthümlichen Geruchs seines flüchtigen Oxyds) und Iridium (wegen der Verschiedenheit der Farbe, welche seine verschiedenen Oxyde in der Verbindung mit Salzsäure haben) bezeichnete.

Nach der Entdeckung dieser einzelnen Metalle bemühte man sich, Methoden zu entdecken, das rohe Platinerz vollständig in seine Bestandtheile zu zerlegen. Unter diesen Methoden erwarb sich früher namentlich die von Vauquelin (1813 und 1814) angegebene Geltung; die von Berzelius (1828) vorgeschriebene, mit deren Aufstellung er die genaue Untersuchung des chemischen Verhaltens der einzelnen Metalle verband, dient noch jetzt den Chemikern als Richtschnur.

Beiträge

zur

Geschichte der organischen Chemie.

Ueber die Ausbildung der organischen Chemie im Allgemeinen.

Einleitung.

Mit Recht betrachtet man das Studium und die Erkenntniß der organischen Verbindungen als vorzugsweise der neuesten Zeit angehörig; während längerer Zeit wurde die Mineralchemie mit Vorliebe betrieben, und in Beziehung auf die hierher gehörigen Substanzen zuverlässigere Beobachtungen gesammelt, während über die organischen Verbindungen nur unsichere Wahrnehmungen gemacht und schwankende Ansichten aufgestellt wurden. Oft beschäftigten sich die Chemiker hauptsächlich mit Untersuchungen über unorganische Substanzen; doch würde man sehr irren, wollte man behaupten, stets habe früher dies Verhältniß zwischen organischer und unorganischer Chemie bestanden. Zu mehr als einer Zeit war früher die organische Chemie der hauptsächlich bearbeitete Theil unserer Wissenschaft, und öfters schon waren Untersuchungen, die diesem Theile angehören, maßgebend für die Richtung und die Ansichten der Chemiker überhaupt.

Die chemischen Kenntnisse der Alten, wenn wir die unzusammenhängenden einzelnen Wahrnehmungen derselben so nennen wollen, waren sicher in Beziehung auf die organischen Verbindungen nicht unvollkommner als in Beziehung auf die unorganischen; im Gegentheil knüpfen sich die Beobachtungen, welche Thatsachen von allgemeinerer Bedeutung betreffen, vorzugsweise an Gegenstände der organischen Chemie. Die einzige Säure, welche die Alten kannten, war eine organische Säure, der Essig; eine organische Substanz, der Gallapfelsaft, war das erste Reagens, dessen man sich bediente; an einem organischen Körper, dem Terpenthin, übte man sich am frühesten in unvollkommenen Destillationsversuchen. Die erste künstliche Darstellung von Salzen geschah mittelst einer organischen Säure; der Proceß,

Einleitung. dessen genauere Untersuchung später auf einen großen Theil der organischen Chemie ein so helles Licht verbreitet hat, der Verseifungsproceß, wurde schon in alter Zeit ausgeübt. Eine Menge einzelner organischer Körper, welche in der neueren Zeit zu Ausgangspunkten wichtiger Untersuchungen wurden, waren den Alten bekannt: Fette, Oele, Harze, Gummi, Stärkemehl, Zucker, Essig, Farbestoffe verschiedener Art; von den wichtigeren chemischen Vorgängen, welche die Bildung neuer organischer Körper bedingen, die Weingährung und die Essiggährung, die Destillation für sich (namentlich die Darstellung des Terpenthinöls), die Behandlung fetter Körper mittelst Alkalien.

Während des Zeitalters der Alchemie gewinnt das Studium der unorganischen Verbindungen einen Vorsprung vor dem der organischen. Die Verbesserung von Darstellungsmethoden, namentlich der Destillation, führt zwar auch zur Auffindung neuer organischer Substanzen (der Weingeist wird isolirt, mehrere ätherische Oele dargestellt, die trockne Destillation organischer Verbindungen, des Weinsteins z. B., zuerst versucht), und auch die Bereitung neuer unorganischer Körper leitet zu der Untersuchung ihres Verhaltens mit organischen (die Einwirkung von Säuren auf Weingeist ist schon im 13. Jahrhundert der Gegenstand von Versuchen), aber im Allgemeinen ließ der Endzweck, welcher die chemischen Arbeiten vom 4. bis zum 16. Jahrhundert dominirte — das Streben, den Stein der Weisen darzustellen — die Alchemisten vorzugsweise mit mineralischen Substanzen arbeiten. — Die Pharmacie, so weit sie bis zu dem Ende des 15. Jahrhunderts ausgebildet war, förderte die organische Chemie ebenso wenig als die unorganische.

In dem 16. Jahrhundert bemächtigten sich vorzugsweise zwei Richtungen der Chemie: die medicinische und die metallurgische. Erstere übt einen größeren Einfluß auf unsere Wissenschaft aus, indem die auf sie bezüglichen Ansichten heftiger discutirt werden, öfters wechseln, mehr Kräfte in Bewegung setzen und in weiterem Kreise die Aufmerksamkeit auf sich ziehen. Die metallurgische Chemie kommt früher zu bestimmten Resultaten, ihre Erkenntniß schließt sich früher ab. Während in der metallurgischen Chemie der erste ausgezeichnete Repräsentant (Agricola) auch der ist, dessen Kenntnisse und Ansichten lange auch in den Einzelnheiten fast unverändert fortgepflanzt werden, weichen die Führer der iatrochemischen Richtung (Paracelsus, van Helmont, Sylvius u. A.) bei weitem mehr in ihren Ansichten von einander aber, so weit diese den chemischen Proceß in dem lebenden Körper betreffen. Aus der metallurgischen Chemie gehen in jener Zeit

vorzugsweise die positiven Erfahrungen hervor, bestimmte Beobachtungen über das Verhalten von unorganischen Körpern zu einander. Aus der Iatrochemie gehen vorzugsweise theoretische Ansichten hervor, und die allgemeinen theoretischen Lehren jener Zeit stützen sich hauptsächlich auf Untersuchungen von organischen Substanzen und auf die Betrachtungen des chemischen Processes in dem Thiere und in der Pflanze. Die Einwirkung der Hitze auf organische Substanzen dient als Ausgangspunkt für die Aufstellung von Ansichten über die chemischen Elemente; auf die Betrachtung, wie Thiere und Pflanzen wachsen, stützt van Helmont seine Idee, daß das Wasser der eigentliche Urstoff aller Dinge sei (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273); im Zusammenhang mit der (unrichtigen) Betrachtung der Lebensvorgänge im Thierkörper bildet sich die Erkenntniß des Gegensatzes zwischen Säuren und Alkalien aus. — Die pharmaceutische Chemie, welche durch die iatrochemischen Bestrebungen geschaffen wurde, macht sichrere Beobachtungen, welche als Vorarbeiten zu einer wissenschaftlichen Chemie dienen konnten, gleichfalls hauptsächlich an den unorganischen Substanzen, namentlich an den Metallen. Bei weitem sparsamer waren solche Beobachtungen (das Auffinden eigenthümlicher Substanzen z. B.) in Beziehung auf die organischen Körper; das Bestreben, aus diesen die eigentlich wirksamen Bestandtheile zu gewinnen, leitete nicht zu solchen Resultaten, wie man wohl erwarten könnte, weil man diese Bestandtheile nicht ganz isolirt, sondern in einer passenden arzneilichen Form zu erhalten suchte. Doch ging aus diesem Streben die Auffindung einzelner wichtiger organischer Körper hervor; durch trockne Destillation stellte man aus der Benzoë die Benzoësäure, aus dem Bernstein die Bernsteinsäure, aus dem Holz den Holzessig dar; das Aceton scheint man schon damals erhalten zu haben; die Versüßung von Säuren durch Behandlung mit Weingeist wird bearbeitet, und der Schwefeläther gewonnen, der Milchzucker isolirt, u. a. Aber dies war immer nur wenig gegen die Zahl von Entdeckungen, welche man in Beziehung auf die mineralischen Substanzen machte.

Während des Zeitalters der mediciniſchen Chemie arbeitet also die iatrochemische Richtung vorzugsweise in der Aufstellung allgemeinerer Ansichten, und berücksichtigt hierbei hauptsächlich das Verhalten organischer Substanzen zu einander; die metallurgisch-chemische arbeitet hingegen vorzugsweise in der Constatirung einzelner Thatsachen, und beobachtet fast ausschließlich an unorganischen Körpern. Mit dem Beginne des Zeitalters der phlogistischen

Einleitung. Theorie, mit der Erkenntniß, welches Ziel der Chemie eigentlich vorgesteckt ist, sieht man auch die Unhaltbarkeit der iatrochemischen Theorien ein, und es trägt dieses wesentlich dazu bei, das Interesse an der Untersuchung der organischen Körper, deren Betrachtung die Jätrochemiker zu so irrigen Resultaten geleitet hatte, zu schwächen. Dagegen erkennt man, welchen Schatz von sicheren Beobachtungen die Chemie den metallurgischen Scheidekünstlern verdankt, und dieses leitet zu der vorzugsweisen Bearbeitung der mineralischen Substanzen. Man strebt jetzt, das Verhalten der verschiedenen Körper zu einander genauer kennen zu lernen, zu untersuchen, aus welchen Bestandtheilen die Verbindungen zusammengesetzt sind; es ist natürlich, daß man sich hauptsächlich mit denjenigen Körpern beschäftigte, welche weniger leicht veränderlich sind, mit denjenigen Verbindungen, deren Analyse durch die Synthese bestätigt werden kann. So gewann das Studium der unorganischen Substanzen ein Uebergewicht über das der organischen, und wo man sich mit der Untersuchung der letzteren noch beschäftigte, bediente man sich der Methoden, welche sich bei den unorganischen Verbindungen am besten bewährt hatten. Die organischen Substanzen wurden jetzt hauptsächlich aus dem pharmaceutischen, weniger aus dem wissenschaftlich chemischen Standpunkt (und dann nur nach dem Muster der Mineralkörper) untersucht. Das Studium der unorganischen Substanzen ließ Verbindungen oder Zerlegungen erkennen, von denen jede einzelne, genau untersucht, die ganze wissenschaftliche Chemie Fortschritte machen ließ; bei dem Studium der organischen Substanzen hatte man immer noch hauptsächlich die Zubereitung pharmaceutischer Mittel im Auge, manchmal auch die Erklärung und Ausbildung technischer Processe, wie z. B. bei den Untersuchungen über Farbestoffe u. a. Selten nur sind die rein wissenschaftlichen Arbeiten über solche Gegenstände, bis gegen das Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie. Zu dem letzteren Zeitpunkte aber beginnt die organische Chemie raschere Fortschritte zu machen; Scheele's und Bergman's Untersuchungen brechen hier die Bahn. Viele organische Säuren werden als eigenthümliche unterschieden, und ihre Eigenschaften und Verschiedenheiten genauer untersucht; man lernt natürlich vorkommende organische Säuren aus anderen Körpern durch Kunst darstellen, wie z. B. die Kleesäure; die Einwirkung von Salpetersäure auf noch andere organische Körper, die Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf einige derselben wird untersucht; ein Zweig der organischen Chemie, welcher seit den Mißgriffen der Jatrochemiker nur

sparsam bearbeitet worden war, die Thierchemie, gewinnt an H. M. Rouelle einen genaueren Bearbeiter.

Das Interesse, welches die organischen Verbindungen durch diese Arbeiten erhielten, ließ sie auch von den Antiphlogistikern sogleich und fortwährend untersucht werden, obgleich Lavoisier's Reform der Chemie sich zunächst an die genauere Beachtung der Gewichtsverhältnisse bei unorganischen Substanzen knüpfte. Lavoisier selbst suchte — nachdem er erkannt hatte, welche unzerlegbare Substanzen hauptsächlich in die Zusammensetzung organischer Verbindungen eingehen — auch zuerst die quantitative Zusammensetzung für mehrere derselben zu ermitteln; seine Resultate wandte er an zur Erklärung mehrerer der wichtigsten Veränderungen, welche einzelne organische Substanzen erleiden, wie z. B. der Wein- und Essiggährung. Unter den ihm zunächst stehenden Chemikern waren es vorzüglich Fourcroy und Vauquelin, welche der organischen Chemie ihre Kräfte zuwandten, und organisch-chemische Processe (den der Aetherbereitung z. B.) zu erklären suchten. Die Analyse einzelner organischer Substanzen wurde bald durch Gay-Lussac und Thénard, Berzelius u. A. genauer ausgeführt. Der letztere der genannten Chemiker bewies 1814, daß auch für die organischen Verbindungen die stöchiometrischen Gesetze gültig sind. Gay-Lussac zeigte 1815, daß sich ein zusammengesetzter Körper, das Cyan, wie ein einfacher verhalten kann. Ein Muster einer vollständigeren und erschöpfenden Untersuchung in der organischen Chemie wurde durch Chevreul's Arbeiten über die Fette gegeben; es wurde hier der Nutzen der Untersuchungsweise gezeigt, die Veränderungen, welche ein Körper durch chemische Behandlung mit anderen Substanzen erleiden kann, genau zu studiren, den Körper selbst und seine Veränderungsproducte zu analysiren, das Quantitätsverhältniß der Veränderungsproducte zu bestimmen, und so Controlen für die Analysen und Anhaltspunkte für die Beurtheilung zu gewinnen, was bei der Einwirkung anderer Substanzen auf jenen Körper vorgeht, und welche Constitution man demselben beizulegen habe. Es war diese Untersuchungsweise, die Vergleichung der Veränderungsproducte eines Körpers mit diesem und unter einander durch welche Liebig und Wöhler in ihren zahlreichen Arbeiten (vergl. Theil I, Seite 438 ff.) zeigten, wie die schwierigsten Gegenstände der organischen Chemie zu bearbeiten seien; es war diese Untersuchungsweise, welche erkennen ließ, daß in organischen Verbindungen ein Theil der Elemente unter sich in einer innigeren Verbindung stehen könne, als mit

Einleitung.

den anderen, und welche so die rationelle Constitution der organischen Verbindungen beurtheilen und die Existenz organischer Radicale annehmen ließ. — Das Gebiet der organischen Chemie wird nach allen Richtungen durchforscht; den wenigen Beispielen, die man schon früher über die künstliche Erzeugung natürlich vorkommender organischer Substanzen kannte, reiht sich bald eine größere Zahl an; es mögen von diesen hier nur Kirchhoff's Umwandlung des Stärkemehls in Zucker (1811), Döbereiner's Darstellung der künstlichen Ameisensäure (1822), Wöhler's Bereitung des künstlichen Harnstoffs (1828) hervorgehoben werden. — Mit dem genaueren Studium einer größeren Zahl von organischen Verbindungen lernt man Analogien kennen, welche die Betrachtung verschiedener Substanzen und ihrer Veränderungsproducte erleichtern; es ist in dieser Beziehung namentlich an die Arbeiten zu erinnern, welche Dumas 1827 und 1828 gemeinschaftlich mit Boullay über den Weingeist, und 1834 gemeinschaftlich mit Péligot über den Holzgeist publicirte. — Die Untersuchungsweise, welche sich bei der Erforschung der einfacher zusammengesetzten organischen Körper bewährte, wurde endlich auch auf die complicirteren animalischen Substanzen anzuwenden versucht; Mulder's *) Forschungen, und die Unter-

*) Gerard Johannes Mulder ist 1802 zu Utrecht geboren. In den Schulen seiner Vaterstadt erhielt er den ersten Unterricht; durch seinen Vater, einen praktischen Arzt zu Utrecht, wurde er zu dem Studium der Medicin und Chirurgie hingeleitet. 1819 bezog Mulder die Universität zu Utrecht, wo er sich neben der Medicin hauptsächlich mit dem Studium der Naturwissenschaften und der Mathematik beschäftigte. 1825 promovirte er als Doctor der Medicin und Pharmacie, und ließ sich als praktischer Arzt in Amsterdam nieder. 1826 verließ er diese Stadt wieder, um in Rotterdam eine Stelle als Lector der Physik bei der batavischen Gesellschaft anzutreten; außerdem wurde er hier auch mit dem botanischen Unterrichte im Apothekerverein beauftragt. 1827 wurde in Rotterdam eine klinische Schule errichtet, an welcher Mulder als Lector der Botanik und bald auch als Lector der Chemie angestellt wurde; außerdem lehrte er hier noch Pharmacie und Pharmakologie, neben der Botanik noch Zoologie und Arzneimittellehre. Von einer ausgedehnten Praxis als Arzt gedrängt, legte er letztere Lehrfächer 1830 nieder. Einem Rufe als Professor der Chemie nach Amsterdam (1832) folgte Mulder nicht; Professor der Chemie in Utrecht wurde er 1841. Von seinen Schriften heben wir hervor: Leerboek der scheikundige werktuigkunde (1832—33, 2 Thle.), und Proeve eener algemeene physiologische Scheikunde (seit 1843; deutsche Uebersetzungen seit 1844). Selbstständig erschienen auch mehrere einzelne Vorlesungen von ihm (so 1844 Het streven der stof naar harmonie; in demselben Jahre De elementen; 1845 De stoffelyke wereld, een middel tot

suchungen, welche sich hieran knüpfen, sind hier hervorzuheben, aber weiter auf die Entwickelung einzugehen, in welcher auch dieser Theil der Chemie jetzt begriffen ist, würde über die Grenzen dieser Berichterstattung hinausführen.

Unsere Zeit sieht noch zu, wie sich das Gebiet der organischen Chemie immer mehr erweitert, wie die Untersuchungen in diesem Gebiete immer allgemeinere Wichtigkeit erhalten, wie für die Discussionen über chemische Classification u. a., für die Beantwortung von Fragen, die für die allgemeine Chemie fundamentale sind, den Resultaten, welche bei den Forschungen über organische Körper erlangt wurden, ein immer ausgedehnteres Stimmrecht vindicirt wird, und wie die organische Chemie eine immer größere Wichtigkeit für andere Wissenschaften erhält. Aus dem historischen Standpunkte läßt sich somit über diese Ausbreitung des Einflusses der organischen Chemie auf die Chemie im Allgemeinen noch nicht urtheilen; nur über die früheren Forschungen und Ansichten ist hier Genaueres mitzutheilen. Wir wollen hier zunächst untersuchen, nach welchen Ansichten man die organischen Substanzen von den unorganischen unterschied; wir haben die früheren Versuche durchzugehen, welche man anstellte, um die Zusammensetzung der organischen Verbindungen zu ermitteln, und welche Behauptungen hinsichtlich der rationellen Constitution (der näheren Bestandtheile) dieser Körper auf die Resultate gestützt wurden, die man bezüglich ihrer empirischen Constitution (der entfernteren Bestandtheile) erlangt zu haben glaubte.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Eine Unterscheidung der organischen Verbindungen von den unorganischen konnte in der Chemie zu jener Zeit nicht stattfinden, wo die Ausübung derselben lediglich die Darstellung des Steins der Weisen zum Zweck hatte, und wo eine Eintheilung der Scheidekunst nur auf der Unterscheidung der verschiedenen

---

hoogere entwikkeling), welche zum Theil durch Uebersetzung auch bei uns verbreiteter geworden sind. Mulder ist noch der Verfasser zahlreicher einzelner Abhandlungen, welche in verschiedenen Zeitschriften zerstreut sind. Mit van Hall und Vrolik redigirte er 1826—1832 die Bydragen tot de natuurkundige wetenschappen; allein von 1833 bis 1836 und mit Wenckebach von 1836 bis 1838 das Natuur- en scheikundig archief; mit Miquel und Wenckebach das Bulletin des sciences physiques et naturelles en Neerlande; seit 1842 die Scheikundige onderzoekingen gedaan in het laboratorium der Utrechtsche Hoogeschoel.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Operationen beruhte. In den Schriften der Alchemisten wird der Essig von den Mineralsäuren nicht anders unterschieden, als diese unter sich; die Darstellung des Steins der Weisen versuchte man in der Bearbeitung mineralischer, vegetabilischer und animalischer Substanzen (vergl. Theil II, Seite 224—233); man hielt also die letzteren für nicht wesentlich verschieden von den ersteren, da doch die Hervorbringung eines mineralischen Körpers, die Verwandlung der unedlen Metalle in Gold, als das Ziel der ganzen Arbeiten angesehen wurde. — Die systematischen Schriftsteller aus dem Zeitalter der Alchemie bekümmerten sich ebenso wenig um den Unterschied der organischen Körper von den unorganischen; die ganze Chemie zerfällt z. B. nach Ripley (1471; vergl. Theil II, Seite 9) in die Ausübung der Calcination, Putrefaction, Exaltation u. s. f. Solche Operationen konnte man mit mineralischen und mit vegetabilischen oder animalischen Substanzen vornehmen; es war von diesem Standpunkte aus kein Grund vorhanden, die letzteren abgesondert von den ersteren zu betrachten.

In dem Zeitalter der mediciniſchen Chemie ließ man die gesammte Chemie zerfallen in die Lehre von den chemischen Operationen und in die Lehre von der Darstellung der chemisch eigenthümlichen Substanzen; so geschah dies z. B. von Libavius in dessen Alchymia (1595; vergl. Theil II, Seite 11). In dem ersteren Abschnitte war keine Rücksicht auf den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Substanzen zu nehmen; in dem zweiten bot sich ebenso wenig Anlaß dazu, da man die verschiedenen chemischen Präparate, ohne Rücksicht auf ihre Herkunft, nach der Art ihrer Darstellung und nach ihren äußeren Eigenschaften classificirte. Unter den Extracten stehen die Quintessenz aus dem Arsenik (welche durch Bearbeitung desselben mit Kochsalz, Kolkothar, Eisenfeile u. a. dargestellt werden sollte) und die Quintessenz der Vegetabilien, z. B. der Weingeist; unter den Oelen stehen die Oele aus den Vegetabilien, aus den Thieren und aus den Metallen (die Oele aus den Metallen waren z. B. die Destillationsproducte von Salzen derselben mit organischen Säuren [Essig] oder leicht zerfließliche Präparate; oleum arsenici wurde z. B. durch starkes Erhitzen von Salpeter mit Arsenik und durch Zerfließenlassen bereitet), obgleich Libavius selbst bemerkte, den dickflüssigen metallischen Präparaten komme die Bezeichnung Oel eigentlich nicht zu.

Eine systematische Eintheilung der Chemie in mineralische, vegetabilische und animalische findet sich erst in dem Zeitalter der phlogistischen Theorie;

so z. B. gleich im Anfange desselben in N. Lemery's Cours de chymie (1675). Als Aufgabe der Chemie betrachtete dieser, die verschiedenen Substanzen kennen zu lernen, qui se rencontrent dans un mixte. Unter mixte versteht er die Naturproducte im Allgemeinen, und zwar unterscheidet er die Metalle, Mineralien, Erden und Steine als mineralische, die Pflanzen, Gummi- und Harzarten, Schwämme, die Früchte, Samen, Säfte, Blumen, Moose, die Manna und den Honig als vegetabilische, und die Thiere, ihre einzelnen Theile und Excremente als animalische mixtes. Um die verschiedenen chemisch eigenthümlichen Körper und die chemisch darzustellenden Arzneien zu classificiren, beachtet er also nur den Ursprung derselben, nicht die Zusammensetzung. Seine Classification ist oft, mit der jetzigen verglichen, fehlerhaft wegen zu großer Consequenz; die Destillationsproducte des Bernsteins, als eines Minerals, stehen in der Mineralchemie, alle Zersetzungsproducte des Weinsteins, das Weinsteinöl (zerflossenes kohlensaures Kali) und der vitriolisirte Weinstein (schwefelsaures Kali) in der Pflanzenchemie. Die Essigsäure steht unter den vegetabilischen Substanzen, aber von den essigsauren Salzen handelt er, inconsequent, in der Mineralchemie; ebenso von den Destillationsproducten derselben. In der Thierchemie spricht er nur von der Destillation der Vipern, des Urins, von dem Honig (ob er gleich im Anfang seines Werkes ihn zu den vegetabilischen Substanzen rechnet), und von der Destillation des Wachses.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Diese Art der Unterscheidung der chemischen Verbindungen, lediglich nach ihrem Ursprunge, blieb zunächst die herrschende. Die Begründer der phlogistischen Theorie, Becher und Stahl, suchten indeß bereits für die Substanzen, welche in den verschiedenen Naturreichen entstehen, auch einen Unterschied in der Zusammensetzung nachzuweisen; so meinte Becher in der Physica subterranea (1669), die Elemente seien zwar in allen Naturreichen dieselben, aber in den vegetabilischen und animalischen Substanzen auf eine verwickelte, in den mineralischen hingegen auf eine sehr einfache Art zusammengefügt. Stahl meinte in dem Specimen Becherianum (1702), in der Zusammensetzung der vegetabilischen und der animalischen Substanzen herrsche das wässerige und das brennbare Element vor. Daß diese beiden Elemente in den organischen Substanzen enthalten sind, wies man dadurch nach, daß sich aus ihnen bei der trocknen Destillation Wasser bildet und Kohle zurückbleibt. Was in den ersten Lehrbüchern der phlogistischen Theorie als brennbare Körper im engeren Sinne zusammengefaßt wird, begreift

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

vorzugsweise solche Substanzen, die jetzt als organische bezeichnet werden; in Juncker's Conspectus chemiae (1730) werden als solche Substanzen neben dem Schwefel die Erdharze, die Pflanzenharze, die vegetabilischen Oele, der Kampher, das thierische Fett, die verschiedenen Arten Kohle u. s. w. zusammengestellt. — Auch Boerhave giebt in seinen Elementis chemiae (1732) für die Substanzen, welche die Chemie zu untersuchen habe, nur eine Eintheilung nach dem Ursprung, ohne die mineralischen, vegetabilischen und animalischen Substanzen nach einer allgemeinen Verschiedenheit in der Zusammensetzung zu trennen. Die vegetabilischen Säuren findet er nur insofern von den Mineralsäuren unterschieden, als diese letzteren Metalle auflösen können, welche von den ersteren nicht angegriffen werden (Gold, Silber und Quecksilber nämlich), und als die vegetabilischen Säuren durch den thierischen Organismus gänzlich umgeändert werden können, die mineralischen aber nicht. Macquer unterschied in seinem Dictionnaire de chymie (1778) die mineralischen Substanzen von den organisirten, vegetabilischen oder animalischen, nach der Zusammensetzung; in allen organischen Substanzen sei das Phlogiston in der Verbindung zu Oel als näherer Bestandtheil enthalten, in den unorganischen nie. Auch die vegetabilischen Säuren verdanken nach ihm ihre auszeichnenden Eigenschaften einem Gehalt an ölartigen Bestandtheilen, und er hielt es für wahrscheinlich, daß die vegetabilischen Säuren in mineralische übergehen würden, wenn man ihnen alles Phlogiston, was als Oel in ihnen enthalten sei, entziehen könne. Diese Unterscheidung wurde indeß nicht allgemein anerkannt; so behauptete namentlich Bergman in seiner Sciagraphia regni mineralis (1782), auch in den Mineralien komme das Phlogiston in ölartiger Verbindung vor.

Lavoisier unterschied zuerst die organischen Verbindungen der Zusammensetzung nach richtiger von den unorganischen. In seinem Traité élémentaire de chimie (1789) gab er als Charakter der vegetabilischen Substanzen an, daß sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Er machte im Allgemeinen, und namentlich noch in Beziehung auf die vegetabilischen Säuren, darauf aufmerksam, daß diese drei Elemente in den vegetabilischen Körpern nicht zu denjenigen Substanzen als näheren Bestandtheilen vereinigt seien, welche man durch Einwirkung chemischer Agentien daraus darstellen könne; in den vegetabilischen Verbindungen sei weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Oel vorhanden, sondern nur die Elemente

derselben. In den animalischen Verbindungen seien außerdem noch Stickstoff und Phosphor als Elemente enthalten.

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

Mit der Erkenntniß der eben genannten Bestandtheile der organischen Substanzen wurde auch eine bessere Eintheilung derselben vorbereitet. Früher war diese ohne leitende Regel bald nach den chemischen, bald nach den physikalischen Eigenschaften gemacht worden; man hatte Säuren, Fette, Oele, Harze, Balsame, Zucker unterschieden, ohne einem bestimmten Eintheilungsprincipe zu folgen. Lavoisier versuchte zuerst, ein solches aufzustellen, wenn er auch noch in der Ausführung mancherlei Unrichtigkeiten beging, die in der Mangelhaftigkeit der damaligen Analyse und in einem allzu großen Vertrauen darauf, daß Körper von ähnlicher Herkunft auch dieselben Bestandtheile enthalten mögen, begründet waren. Lavoisier unterschied die organischen Substanzen, welche Sauerstoff enthalten, nach den chemischen Eigenschaften in Säuren und Oxyde; die Unterabtheilungen machte er, namentlich für die Säuren, nach der Herkunft, weil mit ungleichem Ursprung auch verschiedene Zusammensetzung verbunden sei; vegetabilische Säuren enthalten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, animalische auch Stickstoff. Diese Eintheilung war mangelhaft, insofern zu den animalischen Säuren Körper gerechnet wurden (Milchsäure, Schleimsäure, Ameisensäure u. a.), in welchen bei genauerer Untersuchung kein Stickstoff nachzuweisen war; für mehrere vegetabilische Säuren wurde im Gegensatz hierzu behauptet, sie seien stickstoffhaltig, so von Hassenfratz für die Weinsteinsäure, von Proust für die Essigsäure. Diese Widersprüche führten allmälig dahin, für die organischen Substanzen die Hauptabtheilungen nur nach dem chemischen Charakter anzunehmen (alle in stickstofffreie und stickstoffhaltige zu theilen, diese wieder in saure und nichtsaure u. s. w.) und erst in den Unterabtheilungen den Ursprung zu berücksichtigen.

Lavoisier's Definition der organischen Substanzen, als Verbindungen aus wenigen bestimmten Elementen, war bei weitem richtiger, als die seiner Vorgänger, aber sie war nicht erschöpfend; nach ihr könnte man unter die organischen Verbindungen Substanzen zählen, welche Lavoisier nicht als dahin gehörig betrachtete, oder man müßte Substanzen der unorganischen Chemie zurechnen, die offenbar nicht dahin gehören. Nahm er an, ein organischer Körper müsse mindestens die drei Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so mußte er Oel und Wachs, als deren Bestandtheile er nur Kohlenstoff und Wasserstoff betrachtete, davon aus-

Unterscheidung der organischen und der unorganischen Verbindungen.

schließen; nahm er jenes nicht an, so war kein Grund vorhanden, das kohlenhaltige Wasserstoffgas oder andere solche Körper, selbst die Kohlensäure, als unorganische Verbindungen anzusehen. Mit der ersten Erkenntniß der wahren Zusammensetzung der organischen Verbindungen war also auch schon die Unsicherheit vorhanden, wie sie genügend zu definiren, und von den unorganischen zu unterscheiden seien. Das Bedürfniß einer solchen Eintheilung des Gebietes der Chemie, als eines Hülfsmittels für die Darstellung und Erlernung der Wissenschaft, war von jener Zeit an gefühlt und man versuchte ihm zu genügen; aber so oft man eine sichere Grundlage für eine solche Unterscheidung gewonnen zu haben glaubte, kam eine neue Entdeckung, welche ihre Unhaltbarkeit erwies. Mit dem Fortschreiten der organischen Analyse wies man in solchen organischen Körpern drei Bestandtheile nach, in welchen Lavoisier nur zwei angenommen hatte (z. B. für Oel und Wachs); es bildete sich die Ansicht aus, alle organischen Verbindungen seien mindestens ternäre, während sich alle unorganischen als binäre betrachten lassen. Sie wurde von 1815 an durch Dulong's und Döbereiner's Untersuchungen der Kleesäure, durch Gay-Lussac's Untersuchung des Cyans, durch Th. v. Saussure's Analyse des Erdöls, Houtou-Labillardière's Analyse des Terpenthinöls u. a. widerlegt. — Die dann vorzüglich beachtete Unterscheidung, daß sich die unorganischen Verbindungen aus ihren Elementen darstellen lassen, die organischen aber nicht, wurde durch Wöhler's Entdeckung der Darstellung des Harnstoffs aus Cyansäure und Ammoniak als nichtig dargelegt. Die spätere Unterscheidung beider Arten von Verbindungen beruht auf den neueren Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Substanzen; der Betrachtung, wie sich diese Ansichten entwickelten, müssen wir einige Angaben über die qualitative und quantitative Bestimmung der Elemente der organischen Substanzen vorausgehen lassen.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

Die Veränderung organischer Körper durch die Hitze war Jahrhunderte hindurch der Ausgangspunkt zu den Betrachtungen über die Elemente jener Körper und aller Materie überhaupt. Die Anhänger des Aristoteles sahen in den Verbrennungsproducten des Holzes, in der Flamme, dem zum Vorschein kommenden Wasser, dem aufsteigenden Rauch und der zurückbleibenden Asche

die vier Elemente Feuer, Wasser, Luft und Erde, und glaubten, daraus sei das Holz zusammengesetzt gewesen. Die Alchemisten unterschieden das bei der Verbrennung sich Verändernde von dem dabei sich unverändert Verflüchtigenden als Schwefel von Queckſilber, und später auch noch das unverändert Feuerbeständige als Salz, und betrachteten alle Substanzen als aus diesen drei Principien bestehend. So meint Libavius in dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae (um 1600) namentlich in Beziehung auf organische Substanzen: Principia sunt Sal, Sulphur, Mercurius, ex quibus fiunt spiritus, liquoresque, olea, aquae essentiales.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

Andere Chemiker stimmten zwar insofern mit den früheren überein, als auch sie die Hitze für das wirksamste Agens hielten, einen organischen Körper in seine Elementarbestandtheile zu zerlegen, aber sie glaubten, diese Zerlegung geschehe vollständiger durch das Erhitzen bei abgehaltener Luft. Beobachtungen über die Producte der trocknen Destillation organischer Substanzen lagen der Annahme von fünf Urbestandtheilen zu Grunde, für welche Le Fêvre in seinem Traité de chymie (1660), N. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) und andere Chemiker jener Zeit sich erklärten. In dem Wasser, in der sauren flüchtigen Flüssigkeit, in dem brennbaren Oel, in dem auflöslichen und in dem unauflöslichen Theile des Rückstandes sahen sie die von ihnen angenommenen Elemente: das wässerige oder phlegmatische, das geistige oder mercurialische, das ölige oder schweflige, das salzige und das erdige. N. Lemery sagt ausdrücklich, diese Elemente lassen sich leicht in den vegetabilischen und in den animalischen Substanzen nachweisen, schwieriger in den mineralischen; den Alkohol, den Rosmaringeist u. a. Substanzen betrachtete er als vorzüglich aus geistigem und schwefligem Princip zusammengesetzt. An dem Guajakholze zeigte er speciell, wie es durch die trockne Destillation in die fünf Principien zerlegt werde, und er sagt, man könne dieselben auf diese Weise aus allen Vegetabilien darstellen *).

Gegen diese unrichtigen Meinungen wirkte nur wenig die Aufstellung anderer Ansichten um die Mitte des 17. Jahrhunderts, welche schwieriger

*) Als ein Muster einer Analyse von einer organische Materien enthaltenden Substanz aus jener Zeit kann man die Untersuchung von N. Lemery (in den Pariser Memoiren für 1707) über den Kuhharn betrachten. Diese Flüssigkeit war damals in Frankreich als Arzneimittel gebräuchlich; um ihre chemische Natur zu erforschen, destillirte Lemery sie zur Trockne, und glühte und wog er den Rückstand. Das war die ganze Analyse.

Bestimmung der Bestandtheile der organischen Substanzen. — Aeltere Ansichten.

zu verstehen, und nicht richtiger waren. Einfach in ihrem Fundamentalsatz und unzureichend in den Anwendungen war van Helmont's Lehre, alle organischen Substanzen bestehen aus Wasser, welches sich in alle andere Körper, die sich aus jenen Substanzen ziehen lassen, verwandeln könne (vergl. Theil I, Seite 120 und Theil II, Seite 273). Wenn er aber auch annahm, aus Wasser bilden sich alle organischen Körper, so scheint er doch auch geglaubt zu haben, in den schon gebildeten derartigen Körpern seien andere nähere Bestandtheile, vielleicht Wasser in umgeänderter Form, enthalten. Dem Vorurtheil seiner Vorgänger, daß die Bestandtheile durch die Einwirkung der Hitze isolirt werden, sich anschließend meinte er z. B., die Eichenkohle, welche bei dem Verbrennen ein Gas und Asche liefert, bestehe aus diesem Gas und aus Asche, und er suchte sogar das Verhältniß dieser näheren Bestandtheile quantitativ zu ermitteln (vergl. Theil III, Seite 280).

Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile.

Die Unrichtigkeit der Ansicht, das Feuer zerlege jeden organischen Körper in seine Bestandtheile, wurde besonders durch Boyle, in dessen Chemista scepticus (1661), dargethan; er zeigte hauptsächlich, daß das Feuer auf diese Körper anders bei Luftzutritt, als bei abgeschlossener Luft wirkt, und daß auf diese Art sich verschiedenartige Producte erhalten lassen, welche auf den Namen des mercurialischen oder schwefligen Princips Anspruch machen könnten, und von denen keines diese Bezeichnung wirklich verdient.

Die Erkenntniß dieser Wahrheit drang allmälig durch. L. Lemery machte in den Abhandlungen der Pariser Akademie für 1719 darauf aufmerksam, daß die Wärme die organischen Körper mehr verändere, als zerlege, und aus heilsamen und aus giftigen Pflanzen ganz dieselben Substanzen hervorbringe; in den animalischen Stoffen sei Säure enthalten, aber die Zerlegung durch das Feuer zeige dieselbe nicht an. Er rieth, die organischen Körper mittelst Auflösungsmittel zu zerlegen, und erst diese gewonnenen gleichartigen Substanzen werde man mit Nutzen der chemischen Analyse (durch das Feuer) unterwerfen können. In den zwei folgenden Jahren veröffentlichte er noch mehrere Abhandlungen, worin er diese Ansicht weiter ausführte. Während früher die Untersuchung der organischen Stoffe nur in dem Versuche, eine Art Elementaranalyse der ganzen Pflanzen oder Thiere anzustellen, bestanden hatte, suchte man jetzt, die schon vor der Zerlegung in diesen Körpern fertig gebildeten Bestandtheile abzuscheiden.

Diese Art analytischer Untersuchung war für die Vegetabilien schon

durch die Bestrebungen mehrerer Jatrochemiker vorbereitet worden; Paracelsus war bereits bemüht gewesen, aus den Pflanzen die arzneilich besonders wirksamen Bestandtheile, oder die Quintessenz, auszuziehen, Tachenius hatte vielfach über die Gewinnung des wesentlichen Salzes aus Gewächsen gearbeitet. Diesen Versuchen, aus einer Pflanze einen Bestandtheil darzustellen, folgten nun im Anfange des 18. Jahrhunderts andere, mit dem Zweck, eine Pflanze in alle ihre näheren Bestandtheile zu zerlegen. Von den Chemikern des 18. Jahrhunderts wird namentlich Boerhave als derjenige genannt, welcher dazu anregte, nach der letzteren Art an der Zerlegung der Pflanzen zu arbeiten. Als nähere Bestandtheile, die man in den Vegetabilien gefunden habe, werden von ihm in seinen Elementis Chemiae (1732) folgende Substanzen genannt: Spiritus Rector (das Aroma); oleum princeps hujus spiritus vera sedes; sal acidus; sal neuter; sal alcalinus fixus vel volatilis; oleum sali mistum saponis in modum; indeque ortus succus saponaceus; oleum tenacissime terrae inhaerens, neque inde temere separandum; terra denique sincera firma basis omnium; sunt haec, quae produxit de plantis, ostenditque, sana Chemia. Die Zahl der Pflanzenbestandtheile, welche man bei der Analyse als nähere unterschied, vergrößerte sich bald; 1797 betrachteten Deyeux und Vauquelin als solche den Extractivstoff, den Schleim oder das Gummi, den Zucker, das wesentliche Salz oder die Säure, das fette oder fixe Oel, das flüchtige oder wesentliche Oel, den Kampher, das Harz, den Balsam, das Gummiharz, das elastische Gummi oder Harz, das Stärkemehl, den Kleber, das Holz oder den fibrösen Bestandtheil und den Gerbestoff. Wie die späteren Entdeckungen die Zahl solcher Bestandtheile noch größer werden ließen, ist bekannt.

Zerlegung der zusammengesetzteren organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile.

Wir haben indeß hier weniger die Ansichten über die näheren Bestandtheile der Pflanzen, als diejenigen über die Elementarconstitution der organischen Stoffe überhaupt zu untersuchen. In letzterer Beziehung finden sich ziemlich bestimmte Begriffe bei den Begründern und Anhängern des phlogistischen Systems; um sie kennen zu lernen, müssen wir in das 17. Jahrhundert zurückgehen.

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

Becher, welcher die älteren Annahmen eines mercurialischen, eines schwefligen und eines salzigen Elements in seiner Lehre von drei Elementarerden, der mercurialischen, der brennbaren und der glasartigen, reproducirte,

Ansichten der Phlogistiker über die Elementarconstitution der organischen Körper.

nahm diese letzteren nebst dem elementaren Wasser in den mineralischen wie in den organischen Substanzen an. In den ersteren seien diese Elemente auf eine sehr einfache, in den letzteren auf verwickeltere Art zu verschiedenartigen näheren Bestandtheilen vereinigt, meint er in seiner Physica subterranea (1669). Auch Stahl ist in dem Specimen Becherianum (1702) der Ansicht, die organischen Substanzen müssen dieselben Elemente haben wie die unorganischen, denn die Pflanzen ziehen ihre Nahrung aus der Erde, also aus den Mineralien, und die Thiere aus den Pflanzen; nur walte in der Mischung der Substanzen, welche dem Pflanzen- und Thierreiche angehören, das wässerige Element und das Phlogiston vor; daß die hierher gehörigen Substanzen materiam aqueo-phlogiston enthalten, sei für sie charakteristisch. Die meisten organischen Substanzen betrachtete Stahl als aus salzigen (sauren) Theilchen, Phlogiston und Wasser bestehend, oder die beiden ersteren könnten zu Oel vereinigt und so mit Wasser verbunden sein. Demgemäß galt in dem phlogistischen System der Weingeist als aus Oel und Wasser, oder als aus Säure, Phlogiston und Wasser bestehend; das Oel als aus Phlogiston, Säure, Wasser und vielleicht etwas Erde, oder nach Scheele als aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser bestehend u. s. f. Bei der speciellen Geschichte der einzelnen organischen Substanzen werden wir die Ansichten der Phlogistiker über die elementare Constitution derselben noch genauer untersuchen.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Diese Ansichten wurden durch Lavoisier umgestürzt. Dieser benutzte die schon vor längerer Zeit gemachten Wahrnehmungen, daß bei der Verbrennung organischer Substanzen Kohlensäure und Wasser entstehen, und die von ihm oder zu seiner Zeit gemachten Entdeckungen, daß bei der Verbrennung der brennbare Körper sich mit Sauerstoff vereinigt, und daß Kohlensäure aus Kohlenstoff und Sauerstoff, und Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht; er kam zu dem Schlusse, daß die organischen Körper Kohlenstoff und Wasserstoff als elementare Bestandtheile enthalten.

Die Bildung der Kohlensäure bei der Verbrennung der Kohlen kannten schon van Helmont gegen die Mitte des 17. Jahrhunders und Black um die Mitte des 18. Jahrhunders (vergl. Theil III, Seite 280 und 282); Priestley zeigte 1772, daß sich diese Luftart auch bei der Verbrennung von Lichtkerzen, von Weingeist, Aether u. a. bildet.

Das Entstehen von Wasser bei der Verbrennung von Oel, Wachs,

Holz, möglichst rectificirtem Weingeist u. a. hatte van Helmont gleichfalls schon bemerkt; die bei der Verbrennung von Weingeist sich zeigende Wasserbildung, welche auch Glauber gekannt zu haben scheint, war später durch Boyle in seinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664) bestätigt worden; C. J. Geoffroy hatte ihrer 1718 in den Pariser Memoiren und Stahl in seinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC (1731) erwähnt; Juncker hatte in seinem Conspectus Chemiae (1730) bereits angegeben, man könne diese Bildung von Wasser besonders dann wahrnehmen, wenn man den Weingeist in einer tubulirten Retorte verbrenne, so daß sich der entstehende Dunst nach der Vorlage hinziehe; Boerhave hatte in seinen Elementis chemiae (1732) über diesen Gegenstand weitläufig gehandelt (vergl. Theil III, Seite 274). Scheele gab in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) an, die Oele liefern bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser, und er schloß, daß diese Substanzen nebst dem Phlogiston die Elementarbestandtheile der Oele seien.

Entdeckung der wahren Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen.

Nachdem Lavoisier von 1775 an nachgewiesen hatte, daß die Kohlensäure aus Kohle und Sauerstoff bestehe, und Cavendish's Entdeckung, daß das Verbrennungsproduct des Wasserstoffs Wasser sei, dem Ersteren 1783 bekannt geworden und von ihm bestätigt worden war, folgerte dieser noch 1783, in seiner (1784 in den Schriften der Pariser Akademie für 1781 publicirten) Arbeit über die Zerlegung des Wassers, der Weingeist müsse Kohlenstoff und Wasserstoff als Bestandtheile enthalten, da er bei der Verbrennung Kohlensäure und Wasser liefere. Zugleich gab er damals an, 16 Unzen (höchst rectificirten) Weingeistes geben bei der Verbrennung 18½ Unzen Wasser.

Von nun an beschäftigte sich Lavoisier eifrig mit der Zerlegung von organischen Substanzen. Diese ersten Versuche in der Elementaranalyse der organischen Verbindungen haben ein um so größeres Interesse, da sie in der nächsten Zeit nach Lavoisier fast ganz vernachlässigt wurden; ich will hier Alles zusammenstellen, was mir aus den Abhandlungen dieses Gelehrten für diesen Gegenstand Wichtigkeit zu haben scheint.

Quantitative Analyse der organischen Verbindungen.

Lavoisier's Analysirmethode war fast immer folgende: Er bestimmte, wie viel Sauerstoff bei der Verbrennung einer bestimmten Quantität organischer Substanz verbraucht wird, und außerdem, wie viel Kohlensäure sich

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

dabei bildet. Von der Annahme ausgehend, es entstehe bei der Verbrennung nur Wasser und Kohlensäure, und das Gewicht der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs zusammengenommen müsse dem Gewicht der gebildeten Kohlensäure und des gebildeten Wassers zusammengenommen gleich sein, ermittelte er, wie viel Wasser sich bildete, indem er das Gewicht der erzeugten Kohlensäure von der Summe der Gewichte der verbrannten Substanz und des verzehrten Sauerstoffs abzog. Aus den so gefundenen Quantitäten Wasser und Kohlensäure berechnete er dann den Gehalt der verbrannten Substanz an Wasserstoff und Kohlenstoff.

Dies Verfahren schlug er zuerst ein bei seiner (1784 in den Pariser Memoiren für 1781 veröffentlichten) Untersuchung über die Entstehung der Kohlensäure. Er ging hier von folgenden Annahmen aus, denen ich die jetzt für richtig gehaltenen Zahlen beisetze *). Bei 28″ Barometerstand und 10° R. wiege

1 Cubikzoll	Sauerstoff	0,47317	Gran	(richtiger	0,5152)
1 »	Wasserstoff	0,03745	»	(»	0,0329)
1 »	Kohlensäure	0,6950	»	(»	0,7083)

100 Theile Wasser enthalten 13,1 (richtiger 11,1) Procente Wasserstoff.

Auf diese Annahmen gestützt suchte nun Lavoisier in der angeführten Abhandlung die Zusammensetzung der Kohlensäure, die von vegetabilischer Kohle und von Wachs (welche Körper er als nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt betrachtete) zu ermitteln. In eine mit Quecksilber gesperrte und mit Sauerstoff gefüllte Glocke wurde eine gewogene Kapsel mit Kohlen oder ein gewogenes Wachslicht gebracht, und diese Körper mittelst etwas Zunder und Phosphor, die daran befestigt waren, durch ein heißes gekrümmtes Eisen, mit welchem man durch das Quecksilber unter die Glocke fahren konnte, entzündet. Bestimmt wurden bei jedem Versuche die anfänglich angewandte Menge Sauerstoff, die Quantität des verbrannten Körpers (durch Wägung der Kapsel mit Kohlen oder des Wachslichtes nach der Verbrennung), das Volum der Luft unter der Glocke nach der Verbrennung, die Quantität Kohlensäure, die sich gebildet hatte (durch die Volumsverringerung auf Zusatz von kaustischem Alkali) und die Quantität

*) Ein Pariser Cubikzoll entspricht 19,84 Cubikcentimetern. Das von Lavoisier in diesen Arbeiten gebrauchte Gewicht ist das alte französische Markgewicht, in welchem 1 Pfund = 16 Unzen, 1 Unze = 8 Drachmen (gros), 1 Drachme = 72 Gran (grains) ist; 18,83 grains sind = 1 Gramm.

unverändert gebliebenen Sauerstoffs. Hier die Einzelnheiten von zwei Versuchen, nebst Lavoisier's (in den Decimalstellen abgekürzter) Berechnung.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Verbrennung von Kohle.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	170,59 »
Volumverminderung der Luft durch kaust. Alk.:	96,66 »
Rückständiger Sauerstoff:	73,93 »
Verbrannte Kohle:	17,2 Gran.

Vor dem Versuche hatte man also:

Angewandten Sauerstoff:	202,35 Cubikzoll =	95,75 Gran
Angewandte Kohle:		17.2 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen		112,95 Gran.

Nach dem Versuche hatte man:

Rückständigen Sauerstoff:	73,93 Cubikzoll =	34,76 Gran
Erzeugte Kohlensäure:	96,66 » =	67,18 »
Also erzeugtes Wasser:		11,01 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen		112,95 Gran.

Es bestehen	11,01	Gran Wasser aus
	9,56	» Sauerstoff
und	1,45	» Wasserstoff.

In der angewandten Kohle sind also:	1,45	Gran Wasserstoff
	15,75	» Kohlenstoff
	17,2	Gran Kohle.

Es bestehen	67,18	Gran Kohlensäure aus
	15,75	» Kohlenstoff
	51,43	» Sauerstoff.

(Es ist nämlich 95,75 — 34,76 — 9,56 = 51,43)

Oder es bestehen 100 Kohle aus	91,6	Kohlenstoff
	8,4	Wasserstoff.

100 Kohlensäure aus	23,5	Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
	76,5	Sauerstoff (» » 72,7)

Verbrennung von Wachs.

Ursprünglich angewandter Sauerstoff:	194,797 Cubikzoll
Volum der Luft nach der Verbrennung:	150,300 »
Volumverminderung durch kaust. Alk.:	96,438 »
Rückständiger Sauerstoff:	53,512 »
Verbranntes Wachs:	21,75 Gran.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Es vereinigten sich also 141,285 Cubikzoll Sauerstoff = 66,85 Gran
Wachs = 21,75 »
Summe der Gewichte vor dem Verbrennen 88,60 Gran.

Es bildeten sich 96,438 Cubikzoll Kohlensäure = 67,08 Gran
mithin an Wasser 21,52 »
Summe der Gewichte nach dem Verbrennen 88,60 Gran.

21,52 Gran Wasser bestehen aus 18,696 Sauerstoff
2,824 Wasserstoff.

21,75 Gran Wachs enthalten also 2,824 Wasserstoff
18,926 Kohlenstoff

und 18,926 Gran Kohlenstoff müssen sich mit 66,85 — 18,696 = 48,154 Gran Sauerstoff zu Kohlensäure vereinigt haben.

Es bestehen also 100 Wachs aus 87 035 Kohlenstoff (richtiger ist 81 Kohlenstoff
und 12,965 Wasserstoff 14 Wasserstoff
5 Sauerstoff)

100 Kohlensäure aus 28,22 Kohlenstoff (richtiger ist 27,3)
und 71,78 Sauerstoff (» » 72,7).

Weitläufiger noch behandelte Lavoisier diesen Gegenstand in einer Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist, dem Oel und anderen brennbaren Körpern, welche in den (1787 publicirten) Schriften der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist. Die Analysen, welche er hier mittheilt, wurden auf die eben angegebene Weise angestellt; die Berechnung weicht etwas ab, indem Lavoisier hier das Gewicht von 1 Cubikzoll Sauerstoffgas = 0,5 Gran setzt (richtiger ist 0,5152), und annimmt, im Wasser seien 15 Procent (richtiger ist 11,1) Wasserstoff und in der Kohlensäure 28 (richtiger 27,3) Kohlenstoff enthalten.

Die erste Analyse betrifft den Weingeist; zur Zerlegung dieses Körpers eignete sich, wie Lavoisier auch richtig selbst bemerkt, die angewandte Methode am wenigsten, weil Verdampfung der Substanz dabei nicht zu vermeiden ist. Er glaubte, der Weingeist enthalte ungefähr 28,5 Procent Kohlenstoff auf 8 Wasserstoff und 63,5 darin enthaltenes Wasser. Obgleich nicht angegeben ist, von welchem specifischen Gewichte der angewandte Weingeist war, so ließe sich doch mit Lavoisier's Angabe vergleichen, wie viel Wasserstoff und wie viel seinen Elementen nach darin vorhandenes und fertig gebildetes Wasser in 100 Theilen eines Weingeistes enthalten ist, welcher 28,5 Procent Kohlenstoff enthält. Da jedoch die Analyse ungenau sein mußte, abgesehen von der irrthümlichen Berechnung wegen der zu gro-

ßen Annahme des Wasserstoffgehaltes des gebildeten Wassers, so scheint mir eine solche Vergleichung unnöthig zu sein.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Anders ist es mit Lavoisier's Analysen des Baumöls und des Wachses; die unmittelbaren Resultate, welche er hier erlangte, sind ein glänzender Beweis seiner Geschicklichkeit im Experimentiren; ganz richtige Folgerungen aus ihnen zu ziehen, verhinderte ihn nur seine unrichtige Annahme über die Zusammensetzung des Wassers.

In zwei Versuchen über die Verbrennung des Wachses erhielt Lavoisier folgende Zahlen, denen ich hier seine Berechnung beifüge.

	I.	II.
Menge des verzehrten Sauerstoffs in Cubikzollen	133,10	141,29
in Granen	66,55	70,64
Menge der erzeugten Kohlensäure in Cubikzollen	90,046	96,48
in Granen	62,58	67,08
Gewicht des verbrannten Wachses in Granen	21,90	21,75
Also Gewicht des erzeugten Wassers	25,87	25,31
	(66,55 + 21,90 − 62,58)	(70,64 + 21,75 − 67,08)
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Menge Kohlensäure	17,52	18,78
Wasserstoffgehalt der erzeugten Menge Wasser	3,88	3,80
	21,40	22,58

Die Summe der so berechneten Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff stimmt nahe überein mit dem Gewicht des verbrannten Wachses; sie ist einmal größer, einmal kleiner. Lavoisier scheint hierdurch in der Idee bestärkt worden zu sein, das Wachs enthalte nur Kohlenstoff und Wasserstoff. Die größere Uebereinstimmung der Resultate in Betreff des Wasserstoffs scheint ihn verleitet zu haben, die Bestimmung dieses Elementes für sicherer zu halten, als die des Kohlenstoffs; er zog vor, den letzteren aus der Differenz zu ermitteln, und er nahm an, es bestehen

	21,90 Gran Wachs		21,75 Wachs
aus	3,88 Wasserstoff	aus	3,80 Wasserstoff
und	18,02 Kohlenstoff	und	17,95 Kohlenstoff

oder für 100 Theile sei die Zusammensetzung des Wachses

82.3 Kohlenstoff	82,5 Kohlenstoff
17,7 Wasserstoff	17,5 Wasserstoff.

Berechnet man Lavoisier's unmittelbare Data ganz nach seiner Art, aber mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen über

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

die Schwere der Gase (alle Messungen gehen, wie schon bemerkt, auf 10° R.) und die Zusammensetzung der Kohlensäure und des Wassers, so findet man Folgendes:

	I.	II.
Gewicht des verbrannten Wachses	21,90	21,75
Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	68,57	72,79
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	63,78	68,34
Gewicht des erzeugten Wassers	26,69	26,20
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure	17,39	18,64
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers	2,97	2,91
Das Deficit als Sauerstoff berechnet	1,54	0,20
Procentische Zusammensetzung des Wachses	79,4	85,7 Kohlenstoff
	13,6	13,4 Wasserstoff
	7,0	0,9 Sauerstoff

Nach den neueren Untersuchungen sind in dem Wachse etwa 81 Procente Kohlenstoff, 14 Wasserstoff und 5 Sauerstoff enthalten.

Folgende Zahlen erhielt Lavoisier bei der Verbrennung des Baumöls und bei seiner Berechnung dieser Resultate:

Menge des verzehrten Sauerstoffs:	124 Cubikzoll	=	62,00 Gran
Menge der erzeugten Kohlensäure	79,5 »	=	54,25 »
Menge des verbrannten Baumöls			19,25 »
Also Menge des erzeugten Wassers			27,00 »
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure . . .			15,20 »
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers			4,05 »
			19,25 Gran.

Hier stimmt die Summe der nach Lavoisier's Berechnung gefundenen Quantitäten Kohlenstoff und Wasserstoff genau mit der angewandten Menge Baumöl überein. Lavoisier schloß aus dieser Analyse, das Baumöl enthalte 78,9 Procente Kohlenstoff auf 21,1 Procente Wasserstoff.

Berechnet man die von Lavoisier bei dem Versuch unmittelbar erhaltenen Resultate mit Zugrundelegung der jetzt angenommenen Bestimmungen, so findet man:

Gewicht des verzehrten Sauerstoffs	63,88	Gran
Gewicht des verbrannten Baumöls	19,25	»
Gewicht der erzeugten Kohlensäure	56,31	»
Also Gewicht des erzeugten Wassers . . .	26,78	»
Kohlenstoffgehalt der erzeugten Kohlensäure .	15,36	»
Wasserstoffgehalt des erzeugten Wassers . . .	2,97	»
Das Deficit, als Sauerstoff berechnet . . .	0,92	»
Die procentische Zusammensetzung des Baumöls	79,8	Kohlenstoff (77,2)
	15,4	Wasserstoff (13,4)
	4,8	Sauerstoff (9,4).

Die in Klammern beigefügten Zahlen sind die, welche Gay-Lussac und Thénard 1809 für die Zusammensetzung des Baumöls fanden.

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

Lavoisier's Analysen waren also in ihren unmittelbaren Ergebnissen so genau, daß man sie den Versuchen aller anderen während der folgenden 20 Jahre über denselben Gegenstand arbeitenden Chemiker mindestens an die Seite stellen kann. Die Berechnung dieser Ergebnisse gab ein approximativ richtiges Resultat nur für den Kohlenstoffgehalt der untersuchten Substanz, ein ganz irriges gab sie für den Wasserstoffgehalt, der nach dem irrthümlich viel zu groß angenommenen Wasserstoffgehalt des Wassers zu hoch ausfallen mußte. Lavoisier fand also nach seiner Berechnungsweise zu viel Wasserstoff, und in Folge dessen zu wenig Sauerstoff; daß der letztere in dem Wachse und dem Baumöl enthalten sei, entging ihm sogar gänzlich.

Im Allgemeinen jedoch betrachtete Lavoisier die vegetabilischen Substanzen als aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, und die Erkenntniß dieser Zusammensetzung befähigte ihn, in den (1788 publicirten) Memoiren der Pariser Akademie für 1786 die Entstehung der Producte bei der trocknen Destillation organischer Körper zu erklären. Die Abhandlung handelt der Ueberschrift nach von der Zerlegung des Wassers durch vegetabilische und animalische Substanzen. Lavoisier verfolgt hier dasselbe Ziel, welches sich Boyle, über hundert Jahre früher, vorgesetzt hatte: zu beweisen, daß die Körper, welche bei der trocknen Destillation der organischen Verbindungen auftreten, nicht als nähere Bestandtheile schon gebildet in diesen Verbindungen vorhanden seien. Ein organischer Körper, welcher eine dreifache Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff sei und noch etwas schon gebildetes Wasser enthalte, gebe bei dem Erhitzen Kohlensäure und brennbares Gas, indem das Wasser zerlegt werde, indem überhaupt bei der Erhitzung aller vorhandene Sauerstoff sich mit Kohlenstoff zu Kohlensäure vereinige, und der so frei werdende Wasserstoff, noch etwas Kohle aufnehmend, als Gas entweiche. Oel entstehe, indem sich Wasserstoff mit mehr Kohlenstoff verbinde. So entwickelte Lavoisier den später stets anerkannten Satz, daß die bei der trocknen Destillation organischer Verbindungen sich bildenden Producte nicht die näheren Bestandtheile von jenen sind, sondern nur aus denselben, aber in verschiedenen Proportionen zu verschiedenen Körpern vereinigten, Elementen wie jene bestehen.

In welcher Weise Lavoisier solche Substanzen analysirte, die weniger brennbar als die oben genannten sind, weiß ich nicht. Doch muß er es

Lavoisier's Analysen (1784 bis 1789).

versucht haben, denn in seinem Traité elementaire de chimie (1789) giebt er die Resultate von einer Analyse des Zuckers. Diese sind in jeder Beziehung irrig, wie eine Vergleichung mit den beigesetzten richtigen Zahlen zeigt. 100 Zucker sollen nach Lavoisier bestehen aus

28 Kohlenstoff (42,1)
8 Wasserstoff (6,4)
64 Sauerstoff (51,5)

In dieser Schrift nennt er auch bereits den Stickstoff als einen elementaren Bestandtheil der animalischen Substanzen, ebenso den Phosphor.

Lavoisier war nicht allein der Begründer der Elementaranalyse der organischen Verbindungen, er entdeckte nicht allein eine Analysirmethode, welche im Wesentlichen noch lange nach ihm befolgt wurde, sondern sein Scharfsinn ließ ihn bereits Vieles beachten und versuchen, dessen Ausführung in neuerer Zeit die Elementaranalyse sicherer und leichter gemacht hat. Er bereits erkannte, von welcher Wichtigkeit es sei, die Menge des bei der Analyse sich bildenden Wassers direct zu bestimmen; er bereits erhitzte verbrennliche Materien mit Metalloxyden, um aus der Quantität der gebildeten Kohlensäure den Kohlenstoffgehalt der ersteren zu ermitteln. Bei der Berichterstattung über die verschiedenen Analysirmethoden, wo diese Verbesserungen in Anwendung kamen, werde ich genauer angeben, wie schon Lavoisier auf sie hingewiesen hatte.

Nach Lavoisier's Tode war unter den ihn überlebenden Chemikern keiner, welcher sich so wie jener mit diesem Gegenstande beschäftigt hätte. In Deutschland war zu jener Zeit das Lavoisier'sche System überhaupt noch lebhaft bestritten. Viele Chemiker hielten hier die auf genaue Versuche gestützten Ansichten dieses Gelehrten über die Elementarbestandtheile der organischen Verbindungen für unwahrscheinlicher, als die unbestimmte Behauptung Westrumb's (1789), die Resultate der völligen Zerlegung der vegetabilischen Säuren seien Phosphorsäure und Luftsäure (Kohlensäure). Die wenigen Anhänger Lavoisier's in Deutschland waren beschäftigt mit der Vertheidigung des ganzen Systems, und fanden nicht Zeit, an der Ausbildung eines unentwickelten einzelnen Theiles desselben zu arbeiten. — Auch in Frankreich bekümmerte man sich wenig mehr um die Elementaranalyse; man führte die von Lavoisier gewonnenen Resultate an, ohne sich viel um ihre Berichtigung oder um ihre Vervielfältigung zu bemühen. Fourcroy gab in seinem Système des connaissances chimiques (1802) an,

nach Versuchen von ihm und Vauquelin bestehen 100 Gummi aus 23,08 Kohlenstoff, 11,54 Wasserstoff und 65,38 Sauerstoff; 100 Kleesäure aus 13 Kohlenstoff, 10 Wasserstoff und 77 Sauerstoff. Beide Analysen sind ganz unrichtig; die Genauigkeit der letzteren bezweifelte schon Berthollet in seiner Statique chimique (1803), welcher hier auch meinte, in dem Zucker sei mehr Kohlenstoff enthalten, als Lavoisier angegeben habe; wohl gegen 33 Procent, welche Zahl er aber auch nicht für sicher hielt.

Um das Jahr 1806 fingen erst wieder einige Chemiker an, sich mit der Elementaranalyse organischer Verbindungen zu beschäftigen. Das Verfahren, was sie einschlugen, bestand im Allgemeinen darin, die Substanzen in Dampfgestalt mit Sauerstoffgas zu mischen und das Gemenge wie eine Gasmischung zu analysiren, oder darin, die Substanzen durch ein glühendes Rohr zu leiten, in Kohle und permanente Gase zu verwandeln und diese zu analysiren. Th. v. Saussure legte 1807 der Pariser Akademie seine Versuche über die Zerlegung des Alkohols und des Aethers vor. Zur Zerlegung des Alkohols wandte er drei Methoden an: 1) Die von Lavoisier schon versuchte, Weingeist in Sauerstoff in einer Lampe zu verbrennen. 2) Eine bestimmte Quantität Sauerstoffgas, welcher eine bekannte Menge Weingeistdampf beigemengt war, mit einem bekannten Volum Wasserstoff detoniren zu lassen; er bestimmte, wie viel Kohlensäure sich bildet, und wie viel Sauerstoff zur Verbrennung der vorhandenen Menge Alkohol nöthig ist (das letztere durch Subtraction des zur Verbrennung des zugesetzten Wasserstoffs nöthigen Sauerstoffs von der ganzen Menge Sauerstoff, die bei der Detonation sich zu Kohlensäure und Wasser verband). 3) Indem er Alkohol durch ein glühendes Porzellanrohr streichen ließ, wo sich Wasser, ein brennbares Gas, Kohlenstoff und sehr wenig Oel bildeten, deren Quantitäten bestimmt wurden. Der Kohlenstoff des gebildeten Oeles wurde durch Schätzung bestimmt, das brennbare Gas nach gewöhnlicher Weise analysirt. — Die nach 1) erhaltenen Resultate erklärte Saussure selbst für ungenau; die nach 3) erhaltenen hielt er für die richtigsten; er glaubte noch, daß in dem Alkohol auch Stickstoff enthalten sei, und behauptete auch, es seien darin unorganische Körper (Kalk und Kali) vorhanden. — Den Aether analysirte er nur nach den zwei letzteren Methoden, hielt aber die auf Zerlegung des Aethers in einer glühenden Röhre beruhende hier für ungenau, weil sich vieles Oel von unbekannter Zusammensetzung bilde. — Seine Resultate waren, verglichen mit den (in Klammern eingeschlossenen) richtigen Zahlen:

Th. v. Saussure's Analysen (1807).

		nach 1.	nach 2.	nach 3.	
für den Alkohol	Kohlenstoff	36,9	42,8	43,65	(52,2)
	Wasserstoff	15,8	15,8	14,94	(13,0)
	Sauerstoff	47,3	41,4	37,85	(34,8)
	Stickstoff			3,52	
	Asche			0,04	
für den Aether	Kohlenstoff		58,2		(64,9)
	Wasserstoff		22,1		(13,5)
	Sauerstoff		19,7		(21,6)

In solcher Weise mittelst des Eudiometers wurden zu jener Zeit noch mehrere Analysen ausgeführt; so z. B. 1807 von Thénard über verschiedene Aetherarten.

Berthollet's Analysen (1810).

Berthollet suchte 1810 die quantitative Zusammensetzung vegetabilischer Substanzen dadurch genau zu ermitteln, daß er sie möglichst getrocknet der Destillation unterwarf und die Zersetzungsproducte durch eine glühende Porzellanröhre streichen ließ, um sie ganz in Kohle und Gase zu verwandeln, welche letzteren er dann eudiometrisch analysirte; er gab damals die Zusammensetzung des Zuckers und der (an Kalk gebundenen) Oxalsäure, und gelangte zu ziemlich annähernd richtigen Resultaten. Wichtiger indeß, als die specielle Aufzählung aller dieser Vorarbeiten für die Erkenntniß der Zusammensetzung organischer Substanzen, ist die Angabe der Analysirmethode von Gay-Lussac und Thénard, durch welche jene Erkenntniß ungleich bedeutendere Fortschritte machte.

Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810).

Gay-Lussac und Thénard führten zuerst die Idee aus, die zu analysirende organische Substanz mit einem Körper zu erhitzen, welcher Sauerstoff chemisch gebunden enthält, und ihn bei dem Erhitzen abgiebt, so daß dadurch der Kohlenstoff und der Wasserstoff der zu analysirenden Substanz oxydirt werden. Sie wandten dazu chlorsaures Kali an, von welchem sie ein bestimmtes Gewicht mit einer gewissen Menge der zu untersuchenden Substanz mischten, und in die Form von kleinen Kugeln brachten. Diese Mischung verbrannten sie in einer aufrecht stehenden, unten glühenden Röhre, welche an ihrem oberen Ende mit einem Hahn verschlossen war, der nicht durchbohrt, sondern nur mit einer Grube versehen war; so konnten sie mittelst dieses Hahns ein Kügelchen nach dem anderen in die Röhre bringen und verbrennen lassen, ohne daß die atmosphärische Luft sich mit den Verbrennungsproducten mengen konnte. An die Verbrennungsröhre war seitwärts eine dünnere Röhre angebracht, durch welche die entweichenden Gase unter Glocken, die mit Quecksilber gefüllt waren, geleitet wurden. Nachdem

in dem Apparat einige Kugeln der Mischung aus chlorsaurem Kali und organischer Substanz verbrannt worden waren, um die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre zu entfernen, wurde eine gewogene Menge der Mischung verbrannt, und das hier sich entwickelnde Gas aufgefangen. Von der Mischung war bekannt, wie viel chlorsaures Kali und wie viel organische Substanz darin enthalten waren, also auch, wie viel Sauerstoffgas das erstere für sich bei der Zersetzung hätte geben müssen; es wurde bestimmt, wie viel Sauerstoffgas in dem erhaltenen Gas enthalten war, und so ermittelt, wie viel Sauerstoff sich bei der Verbrennung mit der organischen Substanz verbunden hatte; es wurde untersucht, wie viel Kohlensäure in dem erhaltenen Gas enthalten war, und das Gewicht derselben von der Summe der Gewichte des verzehrten Sauerstoffs und der angewandten organischen Substanz abgezogen, gab an, wie viel Wasser sich gebildet hatte. Daraus, wie viel Wasser und wie viel Kohlensäure eine gewisse Menge der organischen Substanz bei der Verbrennung gab, ließ sich ihr Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt berechnen. War die Substanz stickstoffhaltig, so wurde sie mit möglichst wenig chlorsaurem Kali verbrannt, um die Oxydation des Stickstoffs zu vermeiden, und es wurde gesucht, wie viel Stickstoff in dem sich entwickelnden Gas enthalten war.

Gay-Lussac's und Thénard's Analysen (1810).

Die Resultate, welche Gay-Lussac und Thénard auf diese Weise erhalten hatten, legten sie im Anfang des Jahres 1810 der Pariser Akademie vor. Sie hatten 15 stickstofffreie Körper (Rohrzucker, arabisches Gummi, Stärkemehl, Milchzucker, Eichenholz, Buchenholz, Terpenthinharz, Copal, Wachs, Baumöl, Schleimsäure, Kleesäure, Weinsteinsäure, Citronensäure und Essigsäure; die Säuren in ihrer Verbindung mit Kalk oder Baryt) und 4 stickstoffhaltige Körper (Fibrin, Albumin, Caseïn und Gelatine) untersucht. Viele von diesen Analysen sind sehr genau; einige wurden mit Substanzen angestellt, welche noch Wasser enthielten (so die der Kleesäure mit kleesaurem Kalk, der bei 100° getrocknet noch 1 Atom Wasser enthielt).

Berzelius' Analysen (1814).

Einen weiteren bedeutenden Fortschritt machte die Elementaranalyse organischer Verbindungen durch Berzelius Arbeiten. Während man bisher immer auf den Wasserstoffgehalt der zu untersuchenden Substanz aus dem Gewichte des nur indirect bestimmten, bei dem Verbrennen sich bildenden Wassers geschlossen, und die erzeugte Kohlensäure immer nur dem Volum nach bestimmt und dann auf Gewicht reducirt hatte, zeigte Berzelius (1814), wie man beide Verbrennungsproducte, das Wasser und die Kohlen-

Berzelius' Analysen (1814).

säure, direct dem Gewichte nach bestimmen könne. Schon Lavoisier hatte in seiner Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit Weingeist, Oel und anderen Körpern (1787) darauf aufmerksam gemacht, von welchem Vortheil es sein müsse, wenn man das bei der Verbrennung entstehende Wasser geradezu wägen könne, statt es durch den Verlust zu bestimmen; aber bis zu Berzelius hatte kein Chemiker jenes ausgeführt. Berzelius' Analysirmethode bestand damals darin, die zu analysirende Substanz mit einer Mischung aus chlorsaurem Kali und Chlornatrium innig zu mengen, das Gemenge in einer Glasröhre zu erhitzen, das entstehende Wasser für sich und in einer mit Chlorcalcium gefüllten Röhre aufzufangen, das sich entwickelnde Gas unter einer mit Queckſilber gefüllten Glocke zu sammeln, und ein gewogenes, mit Kali gefülltes Gefäß hineinzubringen, um die Kohlensäure zu binden und wägen zu können. Die Gewichtszunahme dieses Gefäßes und der zur Auffammlung des Wassers bestimmten Apparate ließen ihn erkennen, wie viel Kohlensäure und wie viel Wasser sich bei der Verbrennung gebildet hatten, oder wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff in der analysirten Substanz enthalten waren. Auf diese Weise analysirte er damals 14 stickstofffreie Substanzen (Citronensäure, Weinsteinsäure, Kleesäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Gallussäure, Schleimsäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Tannin, Rohrzucker, Milchzucker, arabisches Gummi, Stärkemehl).

Th. v. Sauſſure's Analysen (1814).

Gay-Lussac's und Thénard's Methode sowohl, als die durch Berzelius befolgte, eignete sich nicht zur Analyse von flüchtigen Körpern; für diese wandte man immer noch die früher versuchten an. Th. von Sauſſure legte der Pariser Akademie 1814 neue Versuche über die Zusammensetzung des Alkohols und des Aethers vor; den ersteren hatte er jetzt nur durch Zersetzung in glühenden Röhren und Untersuchung der Zusammensetzung der Zersetzungsproducte analysirt, den Aether durch Detonation von Aetherdampf mit Sauerstoffgas. Er fand so die Zusammensetzung von

	Alkohol.		Aether.	
Kohlenstoff	52,0	(52,2)	68,0	(64,9)
Wasserstoff	13,7	(13,0)	14,4	(13,5)
Sauerstoff	34,3	(34,8)	17,6	(21,6)

welche Zahlen den beigesetzten richtigen schon sehr nahe kommen.

Auch Gay-Lussac zerlegte 1815 die Blausäure, indem er den Dampf derselben mit Sauerstoff detoniren ließ. Doch gebrauchte er auch schon zur

Analyse jener Säure das Kupferoxyd; mit der Anwendung dieses Körpers an die Stelle des chlorsauren Kali's war ein weiterer Schritt gethan, die Elementaranalyse ihrer Vervollkommnung entgegenzuführen.

Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse.

Schon Lavoisier hatte organische Substanzen mit solchen Metalloxyden, die ihren Sauerstoff bei erhöhter Temperatur leicht an verbrennliche Körper abgeben, erhitzt, um die Zusammensetzung jener Substanzen zu ermitteln. In seiner Abhandlung über die Entstehung der Kohlensäure (1784) beschrieb er, wie er Kohlenpulver mit Quecksilberoxyd oder mit Mennige gemischt erhitzte, und aus der Quantität der erzeugten Kohlensäure und der verbrannten Kohle oder des verzehrten Sauerstoffs die Zusammensetzung der Kohlensäure bestimmte. Bei der Verbrennung mit Mennige bestimmte er das Gewicht derselben und das der zugesetzten Kohle, das Gewicht des bei der Verbrennung reducirten Bleies und das der unverbrannt gebliebenen Kohle, und die Menge der sich entwickelnden Kohlensäure; er konnte so darauf schließen, wie viel Wasser sich gebildet habe, und er gab auch an, wie viel Kohlenstoff und wie viel Wasserstoff die analysirte Kohle enthalte. Lavoisier hatte so die noch jetzt hauptsächlich befolgte Methode, organische Substanzen zu analysiren, angebahnt, aber weder er, noch die zunächst nach ihm sich mit diesem Gegenstande beschäftigenden Chemiker gingen auf diesem Wege weiter fort. Gay-Lussac und Thénard sagten 1810 bei der Darlegung ihres analytischen Verfahrens, daß die vollständige Verbrennung organischer Substanzen auf zwei Arten zu erreichen sei, durch Erhitzen mit Metalloxyden, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, oder mit chlorsaurem Kali; durch wenige Versuche seien sie überzeugt worden, daß das letztere Hülfsmittel das vorzüglichere sei. Berzelius hatte 1811 versucht, die Salze organischer Säuren durch Erhitzen mit braunem Bleioxyd zu zerlegen, und die Zersetzungsproducte durch Chlorcalcium und durch Kalkwasser aufzufangen; die Resultate einiger solcher Analysen publicirte er 1812, nachher zog er den Gebrauch des chlorsauren Kali's dem des Bleisuperoxyds vor.

Bald jedoch fand man das Kupferoxyd noch anwendbarer, zunächst für stickstoffhaltige Substanzen. Gay-Lussac wandte es 1815 an, um die Blausäure und das Cyan zu analysiren. Die Blausäure zerlegte er, indem er den Dampf derselben über glühendes Kupferoxyd leitete und für das entstehende Gas das Verhältniß des Stickstoffs zur Kohlensäure ermittelte. Noch mehr näherte sich dem heutigen Verfahren seine Analyse des Cyans; in eine Glasröhre gab er Cyanquecksilber, darauf Kupferoxyd, darauf metal-

Anwendung des Kupferoxyds zur Elementaranalyse.

lisches Kupfer, um eine etwa gebildete Oxydationsstufe des Stickstoffs wieder zu zersetzen; er erhitzte erst das Kupfer und das Kupferoxyd, dann das Cyanqueckſilber; für das ſich entwickelnde Gas bestimmte er das Verhältniß des Kohlensäure- zum Stickstoffgehalt. Auf ähnliche Weise suchte er noch 1815 das Verhältniß des Kohlenstoffs zum Stickstoff in der Harnsäure zu ermitteln; er gab damals auch an, wenigstens schon zwei Jahre früher Chevreul mit dem Gebrauche des Kupferoxyds zur Zerlegung vegetabilischer und animalischer Substanzen bekannt gemacht zu haben.

Von 1815 an wurde das Kupferoxyd als das gewöhnliche Mittel zur Analyse der organischen Verbindungen angewandt; seine Vorzüglichkeit zur Zerlegung auch solcher Substanzen, die keinen Stickstoff enthalten, zeigte hauptsächlich Döbereiner. Die Zerlegung durch Erhitzen mit Kupferoxyd ließ Sauſſure's Versuch, auch die schwer verbrennlichen Körper durch Erhitzen in reinem Sauerstoffgas zu analysiren, nicht in allgemeineren Gebrauch kommen. Wir können hier nicht auf eine Beschreibung der verschiedenen Apparate und Verfahrungsweisen zur Anwendung des Kupferoxyds eingehen, welche von jener Zeit bis dahin, wo Liebig der organischen Analyse den möglichsten Grad von Einfachheit und Sicherheit gab (vergl. Seite 430 f. des I. Theils), vorgeschlagen und versucht wurden. Hier sollte nur gezeigt werden, wie die organische Analyse begründet wurde, und welcher Art die ersten Bestrebungen waren, die den späteren Analysirmethoden als Vorarbeiten dienten.

Benutzung der stöchiometrischen Gesetze zur Controle der Elementaranalyse.

Einen wichtigen Anhaltspunkt für die organische Analyse gab die Beweisführung, daß auch die organischen Verbindungen den stöchiometrischen Gesetzen unterworfen sind. Die Anwendung der Stöchiometrie auf die organische Chemie verdanken wir Berzelius. Zwar hatte schon Richter (vergl. Theil II, Seite 359—366) bewiesen, daß die organischen Säuren bei der Bildung von neutralen Salzen dieselben Gesetze befolgen, wie die unorganischen, und auch für mehrere der ersteren das Aequivalentgewicht zu bestimmen gesucht, und auch Dalton hatte schon in seinem New System of Chemical Philosophy (1808) angenommen, die organischen Verbindungen seien nach einfachen Multiplen der Atomgewichte der Bestandtheile zusammengesetzt, aber von keiner einzigen solchen Verbindung war die atomistische Zusammensetzung genau bekannt. Berzelius zeigte von 1812 an, daß die organischen Verbindungen wirklich nach stöchiometrischen Gesetzen

zusammengesetzt sind, daß in den neutralen Salzen der organischen Säuren der Sauerstoffgehalt der Säure ein einfaches Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Basis ist u. s. f. Er zuerst zeigte die Wichtigkeit der Bestimmung des Atomgewichtes jeder organischen Verbindung; er zuerst ermittelte die atomistische Zusammensetzung von vielen derselben.

Anwendung der stöchiometrischen Gesetze zur Controle der Elementaranalyse.

Bald darauf wurde auch das specifische Gewicht des Dampfes als Controle für die Analyse organischer Verbindungen in Anwendung gebracht. So bestätigte Gay-Lussac 1815 seine Zerlegung der Blausäure und des Cyans dadurch, daß er zeigte, die durch den Versuch erhaltene Dampfdichtigkeit stimme mit der aus dem specifischen Gewichte der Elemente und den Gesetzen für die Verbindungsverhältnisse der Gase berechneten überein. Th. von Saussure hatte 1814 geglaubt, von seinen Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 260) sei die letztere die richtigere, die erstere könne sich auf Alkohol beziehen, der noch Wasser enthalte. Gay-Lussac zeigte 1815, daß gerade die Analyse für Alkohol sehr genau sei, weil sie auf Volum berechnet nachweise, daß gleiche Volume ölbildendes Gas und Wasserdampf vereinigt seien, und weil die Summe der specifischen Gewichte dieser Bestandtheile genau das specifische Gewicht des Alkoholdampfes gebe; gestützt auf seine Bestimmung des specifischen Gewichtes des Aetherdampfes zeigte er, daß 1 Volum desselben 2 Volume ölbildendes Gas und 1 Volum Wasserdampf enthalte, und er berichtigte so Saussure's Analyse.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Vor der Begründung der phlogistischen Theorie durch Stahl machte man keinen Unterschied zwischen den entfernteren und den näheren Bestandtheilen der einfacheren organischen Verbindungen. Was man durch chemische Agentien, namentlich durch die Wärme, aus ihnen erhalten konnte, hielt man für ihre constituirenden und zugleich auch für ihre letzten Bestandtheile. Wir sahen oben, wie während des 17. Jahrhunderts als solche Bestandtheile der organischen Körper ein wässeriges, ein geistiges, ein öliges, ein salziges und ein erdiges Element angenommen wurden. Diese Elemente, deren Annahme zunächst einen Ausdruck für die Producte der trocknen Destillation abgeben sollte, glaubte man aber auch durch andere chemische Mittel aus organischen Substanzen darstellen zu können; so glaubte Willis in seiner Pharmaceutice rationalis (1675), das in dem Weingeist enthaltene

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

ölige Element könne man von dem damit verbundenen geistigen durch die Einwirkung der Schwefelsäure trennen (vergl. unten die Geschichte des Aethers).

Mit der Anerkennung der Lehre Stahl's, daß die organischen Verbindungen als letzte Bestandtheile das salzige (saure), das wässerige und das brennbare Element enthalten, zeigte sich zugleich auch eine Spaltung in den Ansichten der Chemiker, welche sich lange erhielt. Einige behaupteten, jene Elemente seien, unter sich zu näheren Bestandtheilen vereinigt, in den organischen Verbindungen enthalten; Andere leugneten die Existenz von solchen näheren Bestandtheilen. Namentlich in Beziehung auf den Weingeist (der überhaupt den Anhaltspunkt zur Aufstellung von Ansichten über die Constitution organischer Verbindungen vorzugsweise abgab) wurden diese entgegengesetzten Behauptungen schon um 1730 geltend zu machen gesucht (vergl. unten die Ansichten über die Constitution des Weingeistes und die Entstehung des Aethers). Stahl schien sich der ersteren Meinung anzuschließen, insofern er z. B. als nähere Bestandtheile des Weingeistes ein subtiles Oel, also einen zusammengesetzten Körper, nebst Säure und Wasser annahm. Ebenso meinte Fr Hoffmann, der Weingeist bestehe aus Oel und Wasser, und die Entziehung des letzteren durch Schwefelsäure lasse das erstere als Aether frei werden. In ähnlicher Weise glaubte er von den Harzen, Säure und ätherisches Oel, also ein zusammengesetzter Körper, seien ihre näheren Bestandtheile, weil ätherische Oele durch die Einwirkung von Säuren in harzartige Substanzen übergeführt werden. Juncker dagegen nannte damals nur Säure, Phlogiston und Wasser als die Bestandtheile des Weingeistes, ohne anzunehmen, zwei von diesen Elementen seien unter sich zu einer Substanz verbunden, die als näherer Bestandtheil in dem Weingeist enthalten sei. Von den letzten Anhängern der phlogistischen Theorie gaben mehrere dieser Betrachtungsweise den Vorzug, und nahmen also an, in den einfacheren organischen Verbindungen seien keine näheren Bestandtheile als die letzten Elemente enthalten. Andere erklärten sich für die entgegengesetzte Ansicht, indem sie z. B. diejenigen Körper, welche durch Salpetersäure in eine besondere Säure verwandelt werden, als aus dieser Säure und Phlogiston zusammengesetzt betrachteten, und glaubten, die Salpetersäure wirke in der Art ein, daß sie das Phlogiston anziehe und die damit verbundene Säure in Freiheit setze (vergl. Kleesäure, Schleimsäure u. a.); Bergman hielt, an Fr. Hoffmann's Ansicht über die Harze erinnernd, die Bernstein-

säure und einen ölartigen (verbrennlichen) Körper für die näheren Bestandtheile des Bernsteins.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Was eigentlich Lavoisier's Ansicht über die rationelle Constitution der vegetabilischen Verbindungen war, deren entfernteste Bestandtheile er zuerst richtig ermittelte, ist mir nicht ganz klar. In seinem Traité élémentaire de chimie (1789) sagt er von den vegetabilischen Säuren, daß für sie bei der gewöhnlichen Temperatur die Affinität aller drei Elemente, die sie enthalten, im Gleichgewichte sei; es sei in ihnen weder Wasser, noch Kohlensäure, noch Oel (Kohlenwasserstoff) enthalten; wenn man sie aber etwas über 80° R. erhitze, so vereinigen sich Sauerstoff und Wasserstoff, um Wasser zu bilden. Hiernach würde Lavoisier in den vegetabilischen Säuren keine näheren Bestandtheile annehmen, und nicht einmal das Wasser, welches einige von ihnen bei dem Trocknen verlieren, als präexistirend betrachten. Wenn Lavoisier hier für die organischen Säuren rationelle Benennungen vorschlug, die er dann für anwendbar hielt, wenn die quantitative Zusammensetzung dieser Körper genauer ermittelt sein würde, wenn er Benennungen vorschlug, wie acide hydro-carboneux, acide hydro-carbonique, acide hydro-carbonique oxygéné, acide carbone-hydreux, acide carbone-hydriqué und acide carbone-hydrique oxygéné, — so sollten diese Benennungen nur die quantitative Zusammensetzung der Säuren im Vergleich zu der des Wassers und der Kohlensäure ausdrücken, nicht aber hypothetische nähere Bestandtheile andeuten. Wo er von der Zerlegung der organischen Substanzen durch das Feuer spricht, sagt er noch einmal ganz bestimmt, in den vegetabilischen Verbindungen sei der Wasserstoff weder mit Kohlenstoff noch mit Sauerstoff verbunden, noch umgekehrt, sondern die drei Elemente bilden eine ternäre Verbindung. — Andererseits legte Lavoisier so viel Gewicht auf den Sauerstoffgehalt der Körper, daß er sich nicht enthalten konnte, manchmal die vegetabilischen Verbindungen aus einem anderen Gesichtspunkte zu betrachten, den Sauerstoff einerseits als mit einem Kohlenwasserstoff andererseits verbunden hinzustellen, die vegetabilischen Säuren so den unorganischen zu vergleichen und die ersteren als die Sauerstoffverbindungen eines zusammengesetzten Radicals, als binäre Verbindungen, anzusehen. So glaubten damals mehrere Chemiker, einen Unterschied zwischen essichter Säure und Essigsäure (acide aceteux und acide acetique; vergl. unten bei der speciellen Geschichte dieser Säure) machen zu müssen, und in Beziehung hierauf meint Lavoisier in seinem Traité, daß,

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

wenn diese Unterscheidung Grund habe, die Essigsäure eine Verbindung von Sauerstoff im Maximum, die essichte Säure eine Verbindung von weniger Sauerstoff mit der hydro-carbonisirten Basis sei, welche beiden Säuren zu Grunde liege. Er spricht häufig von der Basis der organischen Säuren, hebt hervor, daß die Basen der animalischen Säuren zusammengesetzter seien, als die der vegetabilischen, sofern fast alle ersteren Stickstoff, Phosphor, Kohlen- und Wasserstoff zur Basis haben. Hier werden offenbar die organischen Säuren mit den unorganischen in Parallele gestellt, auch die ersteren werden als binäre Verbindungen betrachtet, als Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Körper. — In den Abhandlungen über die Reform der chemischen Nomenclatur (1787), an welchen Guyton de Morveau, Lavoisier Fourcroy und Berthollet gemeinsamen Theil haben, sind die organischen Säuren bestimmt als binäre Verbindungen behandelt; der Sauerstoff wird als der eine nähere Bestandtheil, die anderen Elemente als zusammen den anderen näheren Bestandtheil (das Radical der Säure, wie man schon damals sich ausdrückte) bildend betrachtet. Es wurde selbst angenommen, ein Radical könne sich in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden; man nannte das Radical der Weinsteinsäure radical tartarique, mit dem Bemerken, die Weinsteinsäure sei eine Verbindung von nur wenig Sauerstoff mit diesem Radical, sie sei nicht acide tartarique, sondern acide tartareux. Jene Chemiker publicirten damals ein Synonymenlexikon für die älteren und neueren Benennungen, welches Fourcroy durch eine Abhandlung einleitete; hier wird gesagt, man habe für die vegetabilischen Säuren den Sauerstoff von den anderen Elementen in Gedanken zu trennen, und sich die letzteren als zu Verbindungen vereinigt zu denken, welche die Chemie wohl noch isolirt darstellen werde; diese hypothetischen Verbindungen seien die Radicale der organischen Säuren.

Die Nachfolger Lavoisier's schlossen sich meist der letzteren Auffassungsweise an. Fourcroy betrachtet zwar in seinen Elements d'histoire naturelle et de chimie (1794) die vegetabilischen Säuren im Allgemeinen als ternäre Verbindungen, aber wo er von der Analogie dieser Säuren unter sich spricht, hält er es für wahrscheinlich, mehrere derselben könnten wohl verschiedenene Oxydationsstufen einer und derselben zusammengesetzten Basis sein. Girtanner wiederholt zwar in seinen »Anfangsgründen der antiphlogistischen Chemie« (1795) Lavoisier's Ausspruch, die vegetabilischen Säuren enthalten nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und

zwar nicht etwa zu Wasser, Oel und Kohlensäure, sondern zu einer ternären Verbindung vereinigt, aber seine ganze Behandlung des Gegenstandes entspricht der entgegengesetzten Ansicht. Er theilt die Säuren überhaupt in Säuren mit einfacher und mit zusammengesetzter Grundlage, ähnlich wie später die unorganischen Säuren von den organischen als Säuren mit einfachem Radical von solchen mit zusammengesetztem Radical unterschieden wurden. (Zu den Säuren mit zusammengesetzter Grundlage rechnete Girtanner provisorisch auch die mit unbekannter Grundlage, wie die Boraxsäure und die Flußspathsäure.) Nach ihm sind die Säuren mit zusammengesetzter Grundlage verschieden je nach der Zusammensetzung der Grundlage (nach dem Verhältniß des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs in den organischen), und je nach dem Grade der Säuerung durch Sauerstoff. Er nimmt sogar an, es gebe Säuren mit sauerstoffhaltiger (also aus drei Elementen bestehender) Grundlage; Oxalsäure erhalte man am reinsten durch die Oxydation des Zuckers, »welcher die wahre Grundlage jener Säure zu sein scheine«. In diesen Behauptungen liegt viel, was neueren Ansichten ganz entspricht, denn in der That verstand man damals unter Grundlage das, was später allgemein als Radical bezeichnet wurde. — Ganz bestimmt sprach sich Berthollet in seiner Statique chimique (1803) dahin aus, es seien die organischen Säuren nicht als ternäre Verbindungen zu betrachten, sondern als Verbindungen des Sauerstoffs einerseits mit einer zusammengesetzten Substanz andererseits, welche letztere nach dem Verhältniß der constituirenden Elemente und nach der Condensation derselben verschieden sein könne; er sagt allgemein, diese zusammengesetzte Substanz, das Radical der Säure, enthalte Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und wich darin von seinen Vorgängern ab, welche als den gewöhnlicheren Fall den betrachtet zu haben scheinen, daß in den vegetabilischen Säuren aller Sauerstoff den einen, und nur Kohlenstoff und Wasserstoff den anderen näheren Bestandtheil bilden. Von der Bernsteinsäure und der Benzoësäure vermuthete Berthollet, daß sie einen harzartigen Körper oder ein flüchtiges Oel zur Basis haben.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

In mehreren Lehrbüchern aus den ersten Jahren dieses Jahrhunderts findet man alle Säuren nach einander abgehandelt, alle als binäre Verbindungen betrachtet, die unorganischen als Säuren mit einfacher, die organischen als Säuren mit zusammengesetzter Grundlage. — In Beziehung auf die anderen organischen Verbindungen wurden seltener Betrachtungen

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

über die rationelle Constitution angestellt. Doch scheint auch schon Lavoisier sich manchmal dem Gedanken hingegeben zu haben, die sauerstoffhaltigen seien als binäre Verbindungen, als Oxyde eines Kohlenwasserstoffs zu betrachten. Die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen, welche nicht sauer sind, werden von ihm als Oxyde bezeichnet; in seinem Traité de chimie sagt er von dem Zucker, er sei ein wahres Oxyd mit zwei Grundlagen. Ziemlich bestimmt drückt sich Girtanner aus, welcher die antiphlogistischen Ansichten in Deutschland hauptsächlich verbreitete; in der angeführten Schrift sagt er, vegetabilische Oxyde mit zwei Grundlagen seien der Zucker, die verschiedenen Arten von Gummi, und das Stärkemehl; ihre beiden Grundlagen seien der Kohlenstoff und der Wasserstoff, welche unter einander genau verbunden und durch eine geringe Menge Sauerstoff in ein Oxyd verwandelt seien. Hier ist das Hinneigen zu der Ansicht nicht zu verkennen, in diesen Körpern sei der Kohlenwasserstoff der eine, der Sauerstoff der andere nähere Bestandtheil.

Sofern die Aufstellung von Ansichten über die rationelle Constitution hauptsächlich deshalb versucht wurde, um gewisse Analogien in den Eigenschaften und den Reactionen durch die Annahme gleichartiger Constitution zu erklären, ist hier auch der Ansichten Gay-Lussac's und Thénard's zu erwähnen, welche diese Chemiker 1810 auf ihre Resultate über die quantitative Zusammensetzung mehrerer organischer Verbindungen stützten; wenngleich diese Behauptungen nicht die Art, wie die Elemente in den Verbindungen zu näheren Bestandtheilen vereinigt sind, sondern die Abhängigkeit der Eigenschaften von dem Mischungsverhältniß der Elemente zum Gegenstande hatten. Gay-Lussac und Thénard schlossen aus ihren Versuchen: jede vegetabilische Substanz, die mehr Sauerstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Wasserstoff Wasser zu bilden, sei eine Säure; jede solche Substanz, welche mehr Wasserstoff enthalte, als hinreiche, um mit dem vorhandenen Sauerstoff Wasser zu bilden, sei harziger, oder öliger, oder alkoholischer Natur; jede solche Substanz, welche Sauerstoff und Wasserstoff in dem Verhältniß wie im Wasser enthalten, sei weder saurer noch harziger Natur, sondern von der Art, wie Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. Wolle man annehmen, — was für wahr zu halten sie indeß weit entfernt seien — Wasserstoff und Sauerstoff seien in den vegetabilischen Substanzen zu Wasser als näherem Bestandtheil vereinigt, so könne man die Pflanzensäuren als aus Kohlenstoff, Wasser und Sauerstoff, die

Harze, Oele, den Alkohol und den Aether als aus Kohlenstoff, Wasser und Wasserstoff, und endlich Zucker, Gummi, Stärkemehl, Holzfaser u. dergl. als nur aus Kohlenstoff und Wasser bestehend ansehen.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Bald nach dieser Zeit wandten sich einige Chemiker ganz von dem Streben ab, die rationelle Constitution der organischen Verbindungen zu untersuchen. Dieses Streben konnte kaum anders verfolgt werden, als nach dem Principe, die organischen Verbindungen ähnlich wie die unorganischen, als binäre, zu betrachten. In der Verschiedenheit der organischen und der unorganischen Substanzen glaubten einige Chemiker indeß einen Beweis zu sehen, daß den organischen Verbindungen eine solche binäre Zusammensetzung nicht zukomme. Die Ansicht bildete sich aus, alle organischen Verbindungen seien wenigstens ternäre, und die Elemente seien in ihnen unmittelbar verbunden, ohne sich vorher zu binären Verbindungen vereinigt zu haben; in einer organischen Substanz, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalte, seien alle Elemente — der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff wie mit dem Wasserstoff, der Sauerstoff mit dem Wasserstoff wie mit dem Kohlenstoff, der Wasserstoff mit dem Kohlenstoff wie mit dem Sauerstoff — in gleich naher Verbindung. Berzelius sprach diese Ansicht 1814 aus, und Viele folgten ihm, da in der That dem Bedürfniß, einen bestimmten Unterschied und eine feste Grenze zwischen organischen und unorganischen Verbindungen zu haben, damit abgeholfen zu sein schien. Doch stimmten einzelne Chemiker nicht bei; Gay-Lussac betrachtete 1815 als die näheren Bestandtheile des Alkohols und des Aethers ölbildendes Gas und Wasser; Döbereiner 1816 als die näheren Bestandtheile der Kleesäure (die stets für eine organische Verbindung gehalten wurde, ungeachtet seit 1815 erwiesen war, daß die in den wasserfreien Salzen enthaltene Säure nur aus Kohlenstoff und Sauerstoff besteht) Kohlenoxyd und Kohlensäure, und der Letztere dehnte diese Betrachtungsweise, die organischen Substanzen als aus einfacheren Kohlenstoffverbindungen (Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Kohlenoxyd) und Wasser zusammengesetzt anzusehen, auch auf andere Körper, Weingeist, Zucker, Ameisensäure u. a., aus.

Von größerem Einflusse dafür, daß die organischen Verbindungen wieder allgemeiner als binäre angesehen wurden, waren Gay-Lussac's Untersuchungen über das Cyan (1815). Hier wurde zuerst nachgewiesen, daß sich ein zusammengesetzter Körper gerade so verhalten kann, wie ein einfacher; die Existenz eines zusammengesetzten Radicals wurde außer Zweifel gesetzt.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Doch wurde diese Erkenntniß nicht unmittelbar zur Aufklärung der rationellen Constitution anderer organischer Verbindungen angewandt; im Gegentheil verwies man jetzt das Cyan und seine Verbindungen, ungeachtet bisher die Blausäure und ihre Salze immer als organische Verbindungen betrachtet worden waren, aus der organischen in die unorganische Chemie. — Bald darauf wurde auch auf die Existenz eines anderen zusammengesetzten Radicals aus Gründen der Analogie geschlossen; Ampère zeigte 1816, daß man für die Ammoniaksalze eine ganz ähnliche Constitution wie für die Salze von Kali u. s. w. annehmen kann, sobald man zugiebt, daß eine Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff (Ammoniak und Wasserstoff) sich wie ein Metall verhalte.

Berzelius selbst ging von seiner früheren Ansicht bald wieder ab. Mit der Ueberzeugung, daß die elektrochemische Theorie die beste Erklärung für die chemischen Thatsachen biete, mit der Anwendung dieser Theorie, welche alle Verbindungen nothwendig als binäre betrachten muß, auf alle chemischen Thatsachen, mußte er auch die Constitution der organischen Verbindungen anders auffassen, als dies 1814 geschehen war. Schon in seinem »Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen« (1819) sprach er von den organischen Säuren als von Sauerstoffverbindungen zusammengesetzter Radicale. Von nun an suchte er die Ansicht geltend zu machen, daß die einfacheren organischen Verbindungen (die organischen Atome erster Ordnung) Oxyde von zusammengesetzten Radicalen seien, welche aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen; die einfacheren organischen Verbindungen seien anzusehen als elektrochemisch theilbar in einen elektropositiven und in einen elektronegativen Bestandtheil, und wenn Sauerstoff darin enthalten sei, so bilde dieser wohl ganz den einen näheren Bestandtheil, während alle anderen Elemente zu dem anderen Bestandtheil vereinigt seien. Dieser Ansicht blieb Berzelius lange treu; sie war es, die ihn z. B. noch 1833 Alkohol und Aether als die Oxyde zweier verschiedenen Radicale betrachten ließ.

So wurden also wieder die sauerstoffhaltigen organischen Substanzen ähnlich wie sauerstoffhaltige unorganische Verbindungen, wie Oxyde, betrachtet. Das Streben, für organische Substanzen die rationelle Constitution dadurch ausfindig zu machen, daß man sie mit analogen unorganischen Verbindungen verglich, führte auch endlich dahin, daß ein großer Theil der organischen Chemie systematischer und verständlicher dargelegt werden konnte. Es ge-

schah dies durch die Annahme zusammengesetzter Radicale, welche sich wie einfache unorganische Substanzen verhalten, also durch die Parallelisirung zusammengesetzter organischer Körper mit einfachen unorganischen; vorbereitet wurde dieses durch die Parallelisirung zusammengesetzter organischer Körper mit zusammengesetzten unorganischen.

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

Das letztere geschah namentlich in Beziehung auf die zusammengesetzten Aetherarten. Diese Körper waren schon früher als den Salzen ähnlich betrachtet worden; eine genaue Parallele zwischen ihnen und den Salzen eines bestimmten Alkali's zogen jedoch zuerst Dumas und Boullay d. J. 1828. Diese Chemiker nahmen die von Gay-Lussac schon 1815 geäußerte Ansicht wieder auf, Alkohol und Aether seien Verbindungen von ölbildendem Gas und Wasser; sie ermittelten zuerst die richtige Zusammensetzung der Aetherarten, welche Sauerstoffsäuren enthalten, und fanden, daß diese Körper betrachtet werden können als Verbindungen von Säure und Aether, oder von Säure, ölbildendem Gas und Wasser; ebenso wie die Ammoniaksalze aus Säure, Ammoniak und Wasser bestehen. Sie führten die Vergleichung zwischen den Aetherarten und den Ammoniakverbindungen erschöpfend durch, und zeigten, welcher Klarheit die Betrachtung von organischen Verbindungen fähig ist, wenn man für sie eine ähnliche Constitution wie für unorganische annimmt.

Diese Betrachtungsweise (welche Dumas und Boullay auch auf andere organische Verbindungen ausdehnten, sofern man Rohrzucker, Traubenzucker u. a. als aus ölbildendem Gas, Wasser und Kohlensäure zusammengesetzt ansehen könne) schloß sich also den früheren Ansichten Gay-Lussac's und Döbereiner's insofern an, als einfachere, und für sich darstellbare, unorganische Substanzen als die näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen betrachtet wurden; es lag aber darin der große Fortschritt, daß für eine ganze Reihe organischer Verbindungen (für alle Aetherarten) eine analoge Constitution wie für unorganische Verbindungen angenommen wurde, so daß das chemische Verhalten der ersteren in mehrfacher Beziehung sich leicht nach den Erfahrungen erklären ließ, welche man für die unorganischen Verbindungen gemacht hatte. Dieser letztere Punkt, daß die Annahme der rationellen Constitution zugleich einen Ausdruck und eine Erklärung für das chemische Verhalten in sich schließen solle, wurde bei mehreren späteren Versuchen, die rationelle Constitution der organischen Verbindungen aufzufinden, vernachlässigt; es ist auf diese, wo mit einer gewissen Willkür beliebige

Ansichten über die rationelle Constitution der organischen Verbindungen.

binäre Verbindungen von Wasserstoff und Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff u. s. f. als die näheren Bestandtheile der organischen Substanzen betrachtet wurden, hier nicht weiter einzugehen.

Näher zu dem Ziele, daß die anzunehmende rationelle Constitution eine Erklärung für das chemische Verhalten im Allgemeinen und für die Zersetzungen in den einzelnen Fällen abgebe, führte die Erkenntniß, daß in solchen Substanzen, die jedenfalls als organische zu betrachten sind, ein Theil der Elemente unter sich durch stärkere Verwandtschaft vereinigt ist, als mit den anderen Elementen; daß jener Complex von Elementen zusammenbleibt, während die anderen durch andere Substanzen ersetzt werden können; daß jener Complex von Elementen sich verhält wie ein einfacher unorganischer Körper, und daß alle Substanzen, die ihn unverändert enthalten, etwas gemeinsames haben, z. B. die Eigenschaft, daß aus ihnen allen eine bestimmte organische Verbindung wieder dargestellt werden kann. Zu dieser Erkenntniß hatte Gay-Lussac's Arbeit über das Cyan nicht geführt, weil man dasselbe nachher nicht mehr zu den organischen Körpern gerechnet hatte; sie war aus Dumas' und Boullay's Untersuchung nicht klar geworden, weil hier die angenommenen näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen nicht mit einfachen, sondern mit zusammengesetzten unorganischen Substanzen (der Aether als eine Verbindung von ölbildendem Gas und Wasser mit Ammoniak und Wasser) verglichen worden waren. Zu dieser Erkenntniß leiteten 1832 Liebig's und Wöhler's Untersuchungen über das Bittermandelöl und seine Veränderung durch Sauerstoff, Chlor u. s. w.; die Reihe der organischen Radicale, deren Annahme so viel genützt hat für den leichteren Ueberblick der organischen Verbindungen, eröffnete das Benzoyl, das Radical, von welchem Berzelius meinte, es könne passend Proin (von πρωΐ, zu Anfang des Tages) oder Orthrin (ὄρθρος, Morgendämmerung) genannt werden, da die mit seiner Auffindung zusammenhängenden Arbeiten und Betrachtungen als den Anfang eines neuen Tages in der vegetabilischen Chemie bildend anzusehen seien.

Weingeiſt und die verſchiedenen Aetherarten.

Weingeiſt. Bekanntwerden deſſelben.

Wenn auch den Alten verſchiedene weingeiſthaltige Flüſſigkeiten (Wein den meiſten Völkern, Bier den Aegyptern und den Germanen) bekannt waren, ſo hatten ſie doch keine genauere Kenntniß des Weingeiſtes. Zu unvollkommen waren die Deſtillationsapparate der Alten (vergl. Theil II, Seite 26 f.), als daß mittelſt ihrer ſich der flüchtigere Beſtandtheil des Weins im reineren Zuſtande hätte darſtellen laſſen; keine Angabe liegt vor, wonach ihnen der Weingeiſt bekannt geweſen wäre, und ganz iſolirt ſteht die Angabe von Plinius da, der Falernerwein zeichne ſich vor allen anderen durch ſeine Entzündlichkeit aus (nec ulli in vino major auctoritas; solum vinorum flamma accenditur).

Nachdem der Deſtillationsapparat durch die Alexandriner verbeſſert worden war, finden ſich auch bald Anzeigen, daß man den Wein deſtillirt und die Brennbarkeit des Deſtillates wahrgenommen habe. Marcus Grăcus, der im 8. Jahrhundert gelebt haben ſoll (vergl. Theil III, Seite 220), ſagt in ſeinem Liber ignium ad comburendos hostes: Aquam ardentem sic facies: Recipe vinum nigrum spissum et vetus, et in una quarta ipsius distemperabuntur unciae II. sulphuris vivi subtilissime pulverizati, lib. II. tartari extracti a bono vino albo, unciae II. salis communis; et subdita ponas in cucurbita bene plumbata et alembico supposito distillabis aquam ardentem quam servare debes in vase clauso vitreo. — Die Bezeichnung aqua vitae, die ſpäter allgemein dem Weingeiſte beigelegt wurde, findet ſich in der lateiniſchen Ueberſetzung der Schriften Geber's, wenn anders dieſem das Testamentum Geberi, regis Indiae, mit Recht zugeſchrieben wird, wo ſich aqua vitae mit deſtillirtem Urin und Eſſig als Auf-

Weingeist. Bekanntwerden desselben.

lösungsmittel zusammengestellt findet: Nota, quod melius est sal extrahi a corporibus calcinatis cum urina distillata, prius decocta et despumata, vel cum aqua vitae de vino albo in calcibus albis, in rubeis cum aceto distillato. Er erwähnt nicht der ausgezeichnetsten Eigenschaft, der Brennbarkeit, dieser Flüssigkeit, welche vielleicht Weingeist war, ebenso wenig wie Rhases (um 900), welchem letzteren ein auf der königl. Bibliothek zu Paris handschriftlich befindliches Liber perfecti magisterii zugeschrieben wird, über welches Höfer vor Kurzem einige Nachrichten mitgetheilt hat; es heißt darin: Praeparatio aquae vitae simpliciter: Accipe occulti quantum volueris, et tere fortiter donec fiat sicut medulla, et dimitte fermentari per diem et noctem, et postea mitte in vase distillationis, et distilla. Der Brennbarkeit des Weingeistes erwähnt auch nicht Albucases (um 1100), dessen Servitor, wo von der Destillation des Essigs gehandelt wird, nur die Angabe enthält, ebenso könne auch der Wein destillirt werden. — Als Arzneimittel wurde der Weingeist besonders seit dem 13. Jahrhundert bekannt; in dieser Zeit empfahlen ihn der Cardinal Vitalis de Furno aus Basel in seinem Buche selectiorum remediorum pro conservanda sanitate ad totius corporis humani morbos, worin er ihn als fast allgemeines Heilmittel rühmte, und Thaddäus von Florenz, der in der zweiten Hälfte des 13. Jahrhunderts die Arzneikunst zu Bologna lehrte; ebenso Arnoldus Villanovanus und Raymundus Lullus.

Reinigungsmethoden.

Sobald der Weingeist bekannt wurde, sann man auch auf Mittel, ihn möglichst stark darzustellen. In früheren Zeiten versuchte man zu diesem Zwecke hauptsächlich oft wiederholte Destillation und Rectification über kohlensaures Kali. Beide Operationen beschreibt Raymund Lull in mehreren seiner Schriften, fast immer sehr weitschweifig und unverständlich durch den Gebrauch von Buchstaben statt vollständiger Worte; am deutlichsten spricht er von der ersteren Art, den Weingeist zu verstärken, in seiner Epistola accurtationis lapidis benedicti. Lullus nahm an, man könne den Stein der Weisen aus allen drei Naturreichen darstellen; um ihn aus Vegetabilien zu bereiten, müsse man vom Weingeist ausgehen (in der eben angeführten Schrift namentlich sagt er ausdrücklich, der spiritus quintae essentiae aquae ardentis sei die anima lapidis vegetabilis). Ueber die Bereitung der Substanz, die der Stein der Weisen werden soll, lehrt er nun Folgendes: Accipe nigrum nigrius nigro (ganz dunklen Wein), et ex eo

Weingeiſt. Reinigungsmethoden.

partes octodecim distilla in vase argenteo, aureo vel vitreo. Et in prima distillatione solum recipe partem primae cum dimidia, et hanc partem iterum pone ad distillandum. Et hujus iterum quartam partem, et tertio distilla, et hujus recipe duas; et in quarta distillatione pauco minus quam totum. Et sic distilla illam partem usque ad octo vel novem vices, vel decies. Das Deſtillat wird dann noch einmal in einer ganz beſonderen Vorrichtung bei ſehr ſchwachem Feuer oft (während 20 bis 22 Tagen) rectificirt; quanto distillatio ejus fuerit leviori igne, tanto subtilior erit in spiritu et fortitudine. Ueber die Rectification mit kohlenſaurem Kali ſpricht er am wenigſten undeutlich in ſeinen Experimentis. Man ſoll Weinſtein calciniren, mit (wäſſerigem) Weingeiſt behandeln, bis er ſich vollſtändig gelöſt hat, und aus der Löſung (welche er wegen der Dickflüſſigkeit auch oleum nennt) das Salz durch Abdampfen wieder darſtellen. Scias pondus salis vel olei quod in fundo vasis depuratum adspexisti, ac illi superinfunde de nostro spiritu, id est aqua vitae rectificata ut ardeat pannus madefactus in ea, tantum ut superemineat quatuor digitis, vel sit ad pondus aquae vitae sex partes plus quam sit ipsum sal vel oleum. Totum hoc simul mixtum in urinali constituas cum cooperculo sive antenotorio firmiter clauso ne respiret. In balneo putrefacias spatio duorum dierum naturalium; deinde amoto antenotorio et apposito alembico cum recipiente juncturis bene clausis in furno cinerum lento igne distillabis. Quae distillatio continuanda est, quousque rostrum sive capellum nullas venas ostendat, sed subito postquam venae apparuerunt, depone recipientem, cum aqua distillata, et firmiter claude; est enim spiritus animatus. Der Rückſtand ſoll zur Trockne gebracht und friſcher Weingeiſt ebenſo über ihn abgezogen werden; tunc habebis spiritum perfecte animatum, et corpus exanimatum et calcinatum; ipse quidem spiritus cum corpore aptus est ad omnem operationem physicam disponendam. — Viel deutlicher äußert ſich Baſilius Valentinus über die Concentrirung des Weingeiſtes. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: Vielerley Wege ſind verſucht worden, den Wein-Geiſt ohne Verfälſchung zu erlangen, als durch vielerley Inſtrumente und Diſtillirens durch metalliſche Schlangen, und viel ſeltzamer Erfindung, auch durch Schwämme, Papier und andere Gelegenheit. Etliche haben den rectificirten Brandt-Wein in der großen Kälte frieren laſſen, vermeynend die Phlegma werden zu Eyß, und der spiritus

Weingeist. Reinigungsmethoden.

bleibe resolvirt und offen, der Grund aber ist bei dem allen nichts. Den rechten Weg aber ihn zu bekommen, lehre ich dich am Ende meiner Handgriffe.« Hier (in der »Offenbarung der verborgenen Handgriffe«) schreibt er vor: »Es wird ein guter alter rheinischer Wein genommen, und nach Gebrauch ein guter starker gebrannter Wein in vesica davon gemacht. Dieser Brantewein wird in ein Glaß gethan, muß eine Phiol seyn, erstlich die phlegmata separirt und rectificirt, und wird allerwege in der Phiol etwas übrig gelassen, so man hernach besonders rectificirt und zum gemeinen extrahiren gebrauchen kann. Die Probe dessen ist: Es wird das aqua Vitae ein wenig in ein verglasurt Scherblein gethan und angesteckt, brennet er gar aus, so ist er gut und just, bleibet aber aquositas in fundo, so muß er noch eins oder zwey in einer hohen Phiol übergetrieben und etwas in fundo der Phiol gelassen werden, die Fugen müssen allezeit sehr feste verwahret sein, damit die flüchtigen spiritus vini nicht verriechen. Wenn nun dies aqua vitae alle destillirt und wohl rectificirt ist (hüte dich, daß du in währender Distillation mit einem Licht nicht zu nahe kommst und Schaden nehmest), so thut man in eine andere Phiol auf ein Maaß dieses praeparirten aqua vitae 1 viertheils Pfund wohl sublimirten *) Tartari, und muß die Phiol halb darmit angefüllt werden, setze einen geraumen alembicum darauf, eine ziemliche Vorlage dafür, alles wohl vermacht, und in B. M.« (balneo Mariae, Wasserbad) »gar sachte von wegen der flüchtigen Geister ausgetrieben, und zuletzt in fundo gar wenig etwas des aqua vitae auf den Tartarum gelassen.« Dieser so verstärkte Weingeist soll nun auf einmal rectificirt werden, mittelst eines undeutlich beschriebenen Apparates, wo ein Theil des zu destillirenden zugleich das Brennmaterial zur Erhitzung des Ganzen abgeben soll. Basilius spricht auch einmal (in dem 5. Buche des letzten Testaments) von der Destillation des Weingeistes über frisch gebrannten Kalk, aber bei dieser Operation wird seiner Meinung nach nicht der Weingeist, sondern der Kalk feuriger und stärker. — Die Entwässerung

*) Offenbar irrthümlich hat hier die mir vorliegende Ausgabe: sublimirten, statt: calcinirten. Daß calcinirter Weinstein angewandt werden soll, ergiebt sich aus vielen anderen Stellen des Basilius. So sagt er in dem 5. Buche seines letzten Testaments (der »von der übernatürlichen hochtheuren Wunder-Arznei« handelt): »Mache aus gutem Wein einen spiritum vini, den clarificire mit weiß calcinirtem Tartaro, wie gebräuchlich, aufs höchste«. Vergl. auch die unten bei »Benennung des Weingeistes« angeführte Stelle.

des Weingeistes durch Salze oder Kalk wurde indeß nicht so häufig ausgeübt, als die Rectification bei sehr gelinder Wärme; um die übergehenden Dämpfe möglichst zu verdichten, wurden die Kühlröhren sehr lang gemacht, und in der seltsamsten Weise gekrümmt und gebogen. Außerdem suchte man früher aus einer geistigen Flüssigkeit noch besonders dadurch gleich bei der ersten Destillation einen stärkeren Weingeist zu erhalten, daß man ein Destillirgefäß nahm, dessen Helm recht hoch über dem weiteren Theile (der Blase) befindlich war. Michael Savonarola aus Padua, welcher in der ersten Hälfte des 15. Jahrhunderts lebte, erzählt in seiner (1532 zuerst gedruckten) Schrift de arte conficiendi aquam vitae simplicem et compositam, einer seiner Bekannten habe die Blase im Erdgeschoß und den Helm unter dem Giebel des Hauses angebracht. Weingeist. Reinigungsmethoden.

Obgleich die Verstärkung des Weingeistes durch kohlensaures Kali seit dem 13. Jahrhundert bekannt war, stellte man doch erst spät auf diese Art wasserfreien Weingeist dar. Noch Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's, sagt, der reinste Weingeist habe 0,820 spec. Gew. (dieser enthält noch ungefähr 10 Gewichtsprocente Wasser), und andere Angaben aus jener Zeit legen dem reinen Weingeist eine noch größere Dichtigkeit bei. Wasserfreien Alkohol stellte zuerst Lowitz mittelst frisch geglühten kohlensauren Kali's 1796 dar; die Anwendung von geschmolzenem Chlorcalcium zu diesem Zwecke lehrte Richter in demselben Jahre.

Um die Stärke des Weingeistes zu untersuchen, hatte man schon frühe mehrere Proben ersonnen. Raymundus Lullus hielt den Weingeist dann für rein, wenn ein mit demselben benetztes Tuch nach dem Anzünden mit verbrennt (vergl. die oben, Seite 275, angeführte Stelle). Derselben Probe bediente sich Richardus Ortholanus, welcher zu Paris der Alchemie oblag, und dessen Practica Alchymiae als Datum der Abfassung die Jahreszahl 1358 trägt; dieser sagt hier, wenn das Tuch nicht mit verbrenne, so werde dies durch das Phlegma des Weingeistes verursacht. Auch später wurde diese Prüfungsmethode noch oft angewandt; nach dem Bekanntwerden des Schießpulvers nahm man gewöhnlich dieses an die Stelle eines leinenen Tuches, und die Pulverprobe war noch im vorigen Jahrhundert in häufigem Gebrauch. — Basilius Valentinus betrachtete als Kennzeichen eines reinen Weingeistes, daß derselbe bei dem Abbrennen Prüfung seiner Stärke.

Weingeist. Prüfung seiner Stärke.

kein Wasser zurücklasse (vergl. die oben, Seite 276, angeführte Stelle). Auch diese Probe erhielt sich lange; in den Schriften der Pariser Akademie für 1718 schlug C. J. Geoffroy vor, den Weingeist in einem graduirten cylindrischen Gefäße zu verbrennen, und das Volum der angewandten Flüssigkeit mit dem des zurückbleibenden Phlegma's zu vergleichen, und noch Bergman schrieb in seinen Anmerkungen zu Scheffer's Vorlesungen (1775) diese Prüfungsmethode vor. Auch die Oelprobe (ob ein Tropfen Oel in dem zu prüfenden Weingeist schnell oder langsam sinkt) wurde frühe und lange angewandt. Schon in Savonarola's oben (Seite 277) erwähnter Schrift wird angegeben, den Weingeist prüfe man, indem man ihn über Oel gieße und zusehe, ob er darüber stehen bleibe; in einem 1483 gedruckten, durch Michael Schrick verfaßten „Verzeichnuß der ausgebrannten Wasser" wird erwähnt, daß Oel in Branntwein untersinke; auf dieselbe Erscheinung, als einen Beweis der Reinheit des Weingeistes, machte Philipp Ulstedt (um 1500 Professor der Medicin zu Freiburg im Breisgau) in seinem Coelum Philosophorum aufmerksam, und C. J. Geoffroy erwähnt noch 1718 dieser Probe als einer ziemlich genauen. — Tabellen über die Zusammenziehung, welche bei der Mischung von Weingeist und Wasser eintritt, und über das specifische Gewicht der verschiedenen Mischungen gaben schon Réaumur in den Pariser Memoiren für 1733 und 1735, Brisson in denselben für 1768, u. A. Die erste vollständigere Untersuchung darüber, um die Zusammensetzung von wässerigem Weingeist nach dem specifischen Gewichte beurtheilen zu können, stellten Blagden und Gilpin an, in Folge einer Aufforderung der englischen Regierung, und veröffentlichten sie in den Philosophical Transactions für 1794. Zu jener Zeit war indeß der absolute Alkohol noch nicht bekannt; nach der Entdeckung des letzteren (1796) gaben zunächst Lowitz und Richter Tabellen über die Dichtigkeit der verschiedenen Mischungen von Alkohol und Weingeist; die späteren Arbeiten über diesen Gegenstand brauchen hier nicht angeführt zu werden.

Benennungen.

Unter den Benennungen des Weingeistes scheinen die Ausdrücke aqua ardens und aqua vitae (man findet auch aqua vitis, Rebenwasser, gebraucht) die ältesten zu sein; doch sind uns von den ältesten Schriften, die des Weingeistes erwähnen, nur Uebersetzungen, nicht die Originale bekannt. Bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert heißt der

Weingeiſt. Benennungen.

Weingeiſt aqua vitae oder aqua vini, bei Raymund Lull manchmal aqua ardens oder auch aqua vitae ardens. Lull führt in ſeinem Testamento novissimo noch an, daß der Weingeiſt manchmal ſehr verſchiedene Benennungen habe: menstruum vegetabile, lucerna coelicâ, anima coelica, spiritus vivus, stella, Diana, sanguis menstrualis, urina sublimata u. a. Bei Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert heißt er spiritus vini, Wein-Geiſt, vinum ardens, aqua vitae u. a. — Da früher die Beſtandtheile der Körper, welche durch Hitze unzerſetzt verflüchtigt werden, überhaupt als mercurialiſche bezeichnet wurden (vergl. Seite 173 f. und die Stellen, auf welche da verwieſen iſt), ſo wurde der Weingeiſt auch als mercurius vegetabilis bezeichnet. So heißt er bei Raymund Lull ſehr oft, und in dem Compendio animae transmutationis artis metallorum, dem Testamento novissimo und anderen Schriften deſſelben deutlicher noch mercurius vegetabilis ortus a vino rubeo vel albo. Genauer als Raymund Lull unterſchied Baſilius Valentinus in dem Weingeiſt zwei Principien, von denen das eine durch die Hitze verändert werde, während das andere, die Wäſſerigkeit, dabei unverändert bleibe, und er behauptete, nur dem letzteren laſſe ſich die Bezeichnung Mercurius vegetabilis beilegen. In dem dritten Buche ſeines letzten Teſtaments, wo er »von dem Univerſal dieſer ganzen Welt« handelt, ſagt er: »Solcher vermeynter« (durch bloße Deſtillation erlangter) »Weingeiſt hat noch viel unſichtbare Wäſſerigkeit unempfindlicher Weiſe an, welche nichts anders als ſein vegetabiliſcher Mercurius iſt«, und gleich darauf ſpricht er davon, »daß ſolcher Weingeiſt auf einen weiß calcinirten Tartarum ſoll gegoſſen, und durch eine gelinde Distillation über den Helm gezogen werden; in ſolcher Distillation wird der wahre geheime spiritus und Geiſt des Weins von ſeinem vegetabiliſchen Mercurio getrennt und geſchieden«. Dieſe Bezeichnung des Weingeiſts als vegetabiliſcher Mercur kam ſchon in dem 16. Jahrhundert außer Gebrauch; von dieſer Zeit an kam hingegen die Bezeichnung Alkohol in häufigere Aufnahme. Die allgemein herrſchende Anſicht iſt, dieſes Wort ſtamme aus dem Arabiſchen, und zwar geben die Meiſten an, es bedeute eigentlich einen ſehr fein zertheilten Körper; nur in letzterer Zeit iſt behauptet worden, es ſtamme von einem chaldäiſchen Worte, was Brennen bedeute. Ich kann hierüber nicht urtheilen, muß es aber auffallend finden, daß das Wort Alkohol, wenn es wirklich ſchon bei den Arabern eine auf den Weingeiſt gehende Bedeutung hatte, von den den Arabern zu-

Weingeist. Benennungen.

nächststehenden Chemikern Jahrhunderte lang gar nicht auf diese Substanz bezogen wurde. Bei arabischen Schriftstellern soll unter Alkohol auch Schwefelantimon verstanden sein, namentlich bei Avicenna, aber es herrscht viel Unsicherheit über die Aechtheit der diesem Gelehrten beigelegten chemischen Schriften; daß indeß im Spanischen, in welche Sprache so viele Wörter aus dem Arabischen übergingen, das Wort Alkohol wirklich Schwefelantimon bedeutet, wurde schon oben, Seite 100, erwähnt. Daß sich das Wort Alkohol bei den abendländischen Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts finde, ist mir nicht erinnerlich; im 16. Jahrhundert kommt es öfters vor, bedeutet aber da vorzugsweise einen fein zertheilten Körper. Libavius sagt in seiner Alchymia (1595): Alcolismus est comminutio vel corrosio. Comminutio est, cum in minutissimas partes, per collisum cum aliquo, rem redigimus. Bei ihm bedeutet alcool auri ein feines Goldpulver. In dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae erläutert er: Alcolismum calcinationem vocavimus, ampliato nomine ex more Chymicorum, cum sit pulvis, isque ad sensum subtilissimus. Cum enim nihil aspredinis et corpulentiae occurrit tactui, sed totum pulveratum est, ut tenerrima farina, alcohol vocatur impalpabile. Die Stellen, wo bei Libavius sich das Wort alcool in Beziehung auf Weingeist findet, sind meines Wissens nur folgende. In seiner Alchymia sagt er, wo er von der Quintessenz und der Destillation des Weins spricht: Alii primo extrahunt spiritum, qui videtur ipsis esse quinta natura, postea vini alcool, inde remanet cruditas, ex qua fit acetum; und wo er von dem Weingeist handelt: Quando vini spiritus rectificatur per suum salem (zu Alkali gebrannten Weinstein) seu potius exasperatur, nominant vini alcool, vel vinum alcalisatum. — Das (1657 zuerst herausgekommene) Lexicon chymicum des mit alchemistischen Ausdrücken wohlvertrauten Engländers Johnson giebt folgende Erläuterungen: Alcolismus, est comminutio vel corrosio. — Alcol, est acetum. — Alcohol, est antimonium sive stibium. — Alcohol, vini, quando omnis superfluitas vini a vino separatur, ita ut accensum ardeat, donec totum consumatur, nihilque foecum aut phlegmatis in fundo remaneat. — Alcool Paracelsi, Alcool rerum aut corporum quorumcunque non aliud est quam purior et mundior substantia ab impura separata; ut alcool Antimonii Paracelsi nihil aliud quam hoc: Autor vult, ut Antimonium non modo atteratur pistillo et mortario, sed etiam in volatilem suam substantiam, a sua natu-

rali colore non immutatam. — Alcol, aliquando scriptum alcool, vel alcohol, est pulvis in minutissimum pollinem factus. — Alcol vini, est aqua ardens rectificata. — Alcofol vel, ut nonnulli volunt, alcosol, est stibium sive antimonium. Man kann hieraus nur erſehen, wie unſicher früher die Bedeutung des Wortes Alkohol war. Noch im 17. Jahrhundert wurde es für Weingeiſt verhältnißmäßig nur ſelten gebraucht (N. Lemery bedient ſich des Ausdruckes alcooliser vorzugsweiſe für feinpulvern; von der Schwefelmilch meint er z. B., ſie ſei une fleur de soulfre alcoolisée), im 18. ſchon öfter (namentlich von Boerhave für den ſtärkſten Weingeiſt). Beſonders allgemein wurde aber dieſe Bezeichnung unter den Chemikern, nachdem ſie in die neue antiphlogiſtiſche Nomenclatur (1787) aufgenommen worden war. — Darf man vielleicht in dem Vorſtehenden (namentlich darin, daß in der Zeit, wo die chemiſche Sprache noch am reichſten an arabiſchen Kunſtausdrücken war, das Wort Alkool niemals Weingeiſt bedeutete) einigen Grund für die Vermuthung finden, daß der Ausdruck Alkol und alkoliſiren ſich aus dem Arabiſchen in die chemiſche Kunſtſprache für Pulver und pulvern übertrug, daß der über Weinſteinſalz abgezogene Weingeiſt zuerſt spiritus alcalisatus und dann erſt durch Verwechſelung spiritus alcolisatus genannt wurde, welche letztere Bezeichnung dann in alcool spiritus vini überging, ebenſo wie man auch alcool auri ſtatt aurum alcolisatum ſagte? Namentlich die eine der oben aus Libavius angeführten Stellen, wo vini alcool und vinum alcalisatum als gleichbedeutend zuſammengeſtellt werden, ſcheint mir dieſer jedenfalls gewagten Vermuthung einige Wahrſcheinlichkeit zu geben.

Weingeiſt. Benennungen.

Wenn auch der Alkohol ſchon im 13. Jahrhundert als ein vorzügliches menstruum gerühmt wird, ſo fehlen doch aus jener Zeit genauere Angaben darüber, welche Körper davon aufgelöſt werden. Um mit vegetabiliſchen Körpern Tincturen und Eſſenzen zu bereiten, wurde er vorzüglich in der Paracelſiſchen Schule angewandt. — Boyle wußte, daß der Weingeiſt Eiweiß zum Coaguliren bringt. Die Wichtigkeit des Weingeiſtes für die analytiſche Chemie wurde zunächſt daran erkannt, daß er einige in Waſſer lösliche Salze aus dieſer Löſung niederſchlägt. Raymund Lull wußte bereits, daß kohlenſaures Ammoniak mit ſtarkem Weingeiſt gerinnt (vergl. Theil III, Seite 245). Boyle erwähnt in ſeinen Experiments of the mechanical causes of chemical Precipitation (1675), daß ſtarker Wein-

Eigenſchaften.

Weingeist. Eigenschaften.

geist eine gesättigte Kochsalzlösung niederschlägt. Um verschiedene Salze bei der Mineralwasseranalyse zu trennen, wandte Boulduc schon 1726 den Weingeist an; Macquer bestimmte von 1762 an (in mehreren nach dieser Zeit in den Schriften der Turiner Akademie veröffentlichten Abhandlungen) die Löslichkeit vieler Salze in Weingeist genauer; Lavoisier publicirte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1772 eine besondere Abhandlung über den Gebrauch des Weingeistes bei Mineralwasseranalysen, und auch Bergman bediente sich bei solchen Untersuchungen dieses Hülfsmittels. — Daß starker Weingeist mit Schnee vermischt Kälte hervorbringt, wußte schon Boyle; daß Weingeist bei der Vermischung mit Wasser Erwärmung hervorbringt, zeigte Boerhave in seinen Elementis Chemiae 1732; daß dabei eine Verminderung des Raumes eintritt, Réaumur in den Pariser Memoiren für 1733.

Ansichten über seine Constitution.

Höchst wechselnd waren die Ansichten über die chemische Constitution des Weingeistes. Raymund Lull betrachtete ihn als den mercurialischen Bestandtheil des Weins. Basilius Valentinus (vergl. Seite 279) meinte hingegen, in dem Weingeist sei ein mercurialischer (im Feuer unveränderlicher) und ein schwefliger (der bei dem Brennen verändert werde) Bestandtheil; in seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« sagt er: »Da ein rectificirtes Aqua vitae oder Branntwein angezündet wird, mit einer Flamme, so scheidet sich der Mercurius und der Sulphur vegetabilis von einander, der Schwefel brennet gantz hitzig, denn es ist ein lauter Feuer, so fleuget der zarte Mercurius hinweg in der Luft, und gehet wiederum in sein Chaos«; und in seinen »Handgriffen« schreibt er vor, einen »spiritus vini, der keine Phlegma noch vegetabilischen Mercurium mehr in sich habe, sondern ein lauter sulphur vini seye«, mit Salzsäure zu behandeln. — Später, wo man das Princip der Brennbarkeit oft auch als Fett oder Oel bezeichnete (vergl. Theil III, Seite 106 f.), wurde auch der Weingeist als der ölige Bestandtheil des Weins bezeichnet; spiritus vini est spiritus oleosior ex vino prolicitus, sagt Libavius in seiner Alchymia (1595). N. Lemery betrachtete in seinem Cours de chymie (1675) den Weingeist als ein mit Salzen verbundenes Oel: L'esprit inflammable du vin n'est autre chose qu'une huile exaltée par des sels, et une preuve incontestable de ce que j'avance, c'est qu'il n'y avait que l'huile dans le moust qui fut capable de s'enflammer; sonst bezeichnet er aber

auch den Weingeiſt als den ſchwefligen Beſtandtheil des Weins, und ſagt, der Weingeiſt ſei un soulfre fort exalté et fort susceptible du mouvement (vergl. unten die Anſichten über die Conſtitution der Aetherarten), nennt auch den Rückſtand von der Bereitung des Weingeiſtes un vin dépouillé de ses esprits sulphureux. — Willis meinte in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675), der Weingeiſt beſtehe nicht bloß aus dem öligen oder ſchwefligen (brennbaren) Element, ſondern ſchließe auch geiſtiges ein; man könne ihn mittelſt Schwefelſäure zerlegen, indem dieſe den ölartigen Beſtandtheil austreibe, und ſich mit dem geiſtigen vereinige (vergl. unten die Geſchichte der Darſtellung des Aethers; was damals geiſtiges Princip hieß, wurde auch oft mercurialiſches genannt, und Willis' Anſicht lautete alſo in der gewöhnlicheren Sprache der damaligen Zeit ausgedrückt, der Weingeiſt beſtehe aus dem ſchwefligen und dem mercurialiſchen Elemente). — Kunkel war der Anſicht, der Weingeiſt ſei ein zuſammengeſetztes Salz; daß eine Säure darin enthalten ſei, behauptete er namentlich in ſeiner an Dr. Voigt zu Berlin gerichteten Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) und in ſeinem »Probirſtein de acido et urinoso, Sale calido et frigido«, welche letztere Schrift er 1685 der Londoner Societät vorlegte, damit dieſe in ſeinem Streite mit Voigt entſcheide. Der Letztere hatte, den früheren Anſichten ſich anſchließend, behauptet, der Weingeiſt ſei etwas Oeliges. Noch in ſeinem Laboratorium chymicum beſtritt Kunkel dieſe Meinung; der Weingeiſt könne nichts Oelartiges ſein, weil er ſich zu Waſſer anders verhalte, als die Oele, und weil er mit Alkalien keine Seife bilde; er ſei ein sal liquidum et duplicatum (vergl. Theil III, Seite 73), und daß er brennbar ſei, beruhe auf dem Gehalt an einer Terra viscosa. — Becher äußert ſich über die Zuſammenſetzung des Weingeiſtes ähnlich wie N. Lemery; auch er meint, in dieſem Körper ſeien ſchweflige und ſalzige Theile enthalten, und behauptet in ſeiner Physica subterranea hinſichtlich des Weingeiſtes und der Eſſigſäure: spiritus vini et aceti inter se differunt, quod prior plures partes sulphureas, pauciores salinas, posterior plures salinas, pauciores sulphureas contineat. — Stahl behauptete in ſeiner Zymotechnia (1697), der Weingeiſt entſtehe durch das Zuſammentreten einer ſubtilen Säure mit einem öligen Körper und mit Waſſer. — Fr. Hoffmann lehrte in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722), der Weingeiſt ſei nur eine Verbindung von feinem Oel und Waſſer (Nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phle-

Weingeiſt. Anſichten über ſeine Conſtitution.

Weingeist. Ansichten über seine Constitution.

gmate, est spiritus vini rectificatissimus), und in seiner Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732), er bestehe aus einem vegetabilischen Oele, etwas Säure und Wasser (Spiritus vini nihil aliud est, quam oleum subtile vegetabile mediante substantia acida salina per fermentativum motum attenuata, et cum proportionata phlegmate connexa); die Abscheidung des Oels könne man dadurch bewirken, daß man das damit verbundene Wasser durch Schwefelsäure entziehe (vergl. unten die Ansichten über die Constitution der Aetherarten). — Juncker behauptete in seinem Conspectus chemiae (1730), der Weingeist sei aus dem sauren, dem wässerigen und dem brennbaren Grundstoffe zusammengesetzt. — Boerhave meinte in seinen Elementis chemiae (1732), der Weingeist sei ein höchst einfacher Körper; und er war selbst geneigt, ihn für das pabulum ignis, wie er das Princip der Brennbarkeit nannte (vergl. Theil III, Seite 117) zu halten. J. F. Cartheuser behauptete in seinen Elementis Chymiae (1736), nicht Oel, sondern reines Phlogiston sei in dem Weingeist mit dem reinen wässerigen Element verbunden. Auch Macquer erklärte sich 1778 in seinem Dictionnaire de chymie für diese Ansicht; er behauptete, der Weingeist enthalte kein fertig gebildetes Oel, wohl aber die entfernteren Bestandtheile, aus welchen sich ein ölartiger Körper bilden könne (vergl. die Ansichten über die Entstehung und die Constitution des Aethers). Doch blieben noch mehrere Chemiker der älteren Meinung getreu; Scheele meinte in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782, in dem Weingeiste sei ein ölartiger Körper durch Phlogiston und Feuerstoff mit Wasser vereinigt, und Wiegleb in seinem Handbuche der allgemeinen Chemie (1781), er enthalte ein ätherisches Oel und Wasser. Früher (1772) hatte gar Westendorf in seiner Dissertatio de optima acetum — — conficiendi ratione behauptet, aus dem reinen Weingeiste lasse sich durch wiederholte Destillation ein Oel abscheiden, welches den ätherischen Pflanzenölen ähnlich sei; Westrumb widerlegte dies, aber er meinte (1785), der Weingeist könne als versüßte Weinsteinsäure (Weinsäureäther) angesehen werden, oder er bestehe aus Weinsteinsäure, Wasser und Phlogiston.

Alle Ansichten der Art (und jeder bedeutende Chemiker der damaligen Zeit hatte seine eigene, zum Theil noch sonderbarere als die angegebenen, wie denn Göttling 1797 behauptete, der Weingeist bestehe aus Lichtstoff, Wasserstoff, wenig Kohlenstoff und einer unvollkommenen Pflanzensäure) traten bald zurück vor Lavoisier's Entdeckung, daß die elementaren Bestandtheile

des Weingeistes Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff seien. — Ueber die früheren Wahrnehmungen hinsichtlich der Bildung von Wasser und Kohlensäure bei der Verbrennung des Weingeistes, und über die Schlüsse, welche Lavoisier daraus, nach der Erkenntniß der Zusammensetzung dieser Körper, in Beziehung auf die Zusammensetzung des Weingeistes zog, habe ich schon Seite 248 ff. gesprochen. Lavoisier betrachtete den Kohlenstoff, den Wasserstoff und den Sauerstoff als die hauptsächlichsten Bestandtheile des Weingeistes, hielt es indeß (in der Abhandlung über die Verbindung des Sauerstoffs mit dem Weingeist und anderen brennbaren Körpern, welche in den 1787 erschienenen Memoiren der Pariser Akademie für 1784 enthalten ist) für wahrscheinlich, es möchten noch einige andere Körper in geringer Menge in die Zusammensetzung desselben eingehen. In der That behauptete Th. von Saussure, der Weingeist enthalte auch Stickstoff (vergl. Seite 258), welche Angabe er indeß selbst 1814 berichtigte. Die Analyse des Alkohols, welche er damals publicirte (vergl. Seite 260), stimmt mit der richtigen Zusammensetzung dieses Körpers so nahe überein, daß wir hier die Angaben über die Ermittlung der Bestandtheile des Alkohols schließen können.

Weingeist. Ansichten über seine Constitution.

In den früheren Behauptungen über die Zusammensetzung des Weingeistes, welche eben besprochen wurden, liegt bereits Vieles, was an spätere Ansichten über die rationelle Constitution dieses Körpers erinnert. In den ersten Jahren nach der Entdeckung der entfernteren Bestandtheile des Weingeistes bekümmerte man sich wenig darum, welche näheren Bestàndtheile in demselben anzunehmen seien. Später wurden wieder Ansichten darüber aufgestellt, und zwar hauptsächlich in Beziehung auf die Umwandlung des Weingeistes in Aether; ich werde über diese späteren Ansichten in Betreff der rationellen Constitution des Alkohols, so weit dies im Plan dieser Arbeit liegt, weiter unten, bei der Betrachtung der Meinungen über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten, berichten. Zunächst ist zu untersuchen, welche Vorstellungen man sich früher über die Erzeugung des Weingeistes, über die Gährung, machte.

Die Kenntnisse der Alten über die Gährung waren rein empirisch, ohne daß sich auch nur eine Spur einer theoretischen Auffassung dieses Vorganges fände. Die älteste Wahrnehmung der Weingährung reicht über die Grenze

Gährung. Kenntnisse der Alten darüber.

Gährung. Kenntniße der Alten darüber.

der sicheren historischen Nachrichten hinaus; nach der Sage der Aegypter lehrte Osiris, nach der der Griechen Bacchus die Menschen, den Weinstock zu bauen und Wein zu bereiten; nach der Aussage der ältesten israelitischen Schriften geschah dies zuerst durch Noah. Die Aegypter und die Germanen kannten schon vor dem Anfang unserer Zeitrechnung die Bereitung des Bieres; daß der Saft des Palmbaumes, der von Obst, Honig und Wasser u. a. zu Wein werden (die geistige Gährung zeigen) kann, war gleichfalls bekannt. Die Brotgährung war den Israeliten zu Moses' Zeit bekannt, welcher gesäuertes (durch Sauerteig zum Gähren gebrachtes) von ungesäuertem Brote unterscheidet. — Zur Einleitung der Gährung des Brotes bedienten sich die Alten eines Zusatzes von früher bereitetem und sauer gewordenem Teige, oder von Bierhefe (dem Schaum, welcher sich bei der Gährung des mit Getreide bereiteten Getränkes bildet: Galliae et Hispaniae frumento in potum resoluto, spuma ita concreta pro fermento utuntur; qua de causa levior illis, quam ceteris, panis est, berichtet Plinius), oder von Weinhefe, die mit Mehl vermischt aufbewahrt und als Ferment angewandt wurde. Plinius meint, bei der Gährung des Brotteiges sei Säure thätig: palam est naturam (farinae) acore fermentari.

Verwirrung des Begriffs Gährung bei den Alchemisten u. Jatrochemikern.

Bei den Alchemisten finden sich die Bezeichnungen fermentatio und fermentum sehr häufig, aber ich verzweifle fast daran, mir einen klaren Begriff über den Sinn, den jene damit verbanden, zu verschaffen. Diese Ausdrücke sind bei den Alchemisten des 13. bis 15. Jahrhunderts in einer sehr allgemeinen Bedeutung genommen. Damals wurde kein Unterschied zwischen unorganischen und organischen Körpern gemacht; die Metalle dachten sich Viele als aus einer Art Samen entstehend; Ausdrücke, welche jetzt nur in Beziehung auf organische Substanzen angewandt werden, wurden damals auch in Hinsicht auf unorganische gebraucht. So findet man bei den Schriftstellern des genannten Zeitraumes oft den Ausdruck Putrefaction für die langsame Auflösung eines unorganischen Körpers, so wird häufig Fermentation als gleichbedeutend mit Digestion, und die Bezeichnung Ferment für jede chemisch wirkende Substanz gebraucht. Häufig bedeutet auch bei den Alchemisten fermentum den Stein der Weisen, oder einen zu seiner Darstellung nothwendigen Körper. Ueber die Unverständlichkeit der Alchemisten in Beziehung auf das, was sie unter Gährung verstanden, mögen die nachfolgenden Stellen urtheilen lassen. Raymund Lull hat in dem zweiten

Lull's Ansichten.

Theile ſeines Testamenti novissimi ein Kapitel de Fermentis, welches anfängt: Fili, cum medicinis fermentorum potes fermentare naturam omnium corporum, et dicimus tibi, quod antequam velis fermentare, videas primo quod fermentum bene praeparatur. Fili, praeparatio istius est, quod illud sit transactum primo per naturae principalia controvertentia, antequam de isto facias fermentationem; quia tibi illud fiat principio pulvis calcinatus per liquefactionem, secundario pulvis resolutus per dissolutionem, et tertio pulvis inceratus per coagulationem, et quarto sublimatus per separationem. — — Fili, fermentum est corpus perfectum subtiliatum, et alteratum per potestatem dictorum convertentium Nicht viel weniger unklar ſind die Belehrungen, welche Petrus Bonus von Ferrara in ſeiner (um 1330 bis 1340 geſchriebenen) Margarita pretiosa über die fermentatio giebt; er giebt wenigſtens zu, daß dieſer Gegenſtand im Allgemeinen ſehr dunkel behandelt wurde, zeigt an, daß, was er über das fermentum ſagt, ſich zunächſt auf den Stein der Weiſen beziehe, und behauptet endlich, das Ferment verſetze die in Gährung zu bringende Maſſe in einen dem ſeinigen gleichen Zuſtand. Das Kapitel der genannten Schrift, welches de fermento handelt, enthält Folgendes: De fermento, sine quo ars Alchemiae perfici et compleri non potest, occultissime et velatis sermonibus tractaverunt philosophi, quoniam ipsum est de secretissimis terminis hujus. Sicut igitur intelligimus, disseramus nunc. Apud philosophos fermentum dupliciter videtur dici: uno modo ipse lapis (philosophorum) ex suis elementis compositus, et completus in comparatione ad metalla; alio modo illud, quod est perficiens lapidem et ipsum complens. De primo modo dicimus, quod sicut fermentum pastae (Brotteig) vincit pastam, et ad se convertit semper, sic et lapis convertit ad se metalla reliqua. Et sicut una pars fermenti pastae habet convertere infinitas partes pastae et non converti, sic et hic lapis habet convertere plurimas partes metallorum ad se, et non converti. Wie der Sauerteig eigentlich wirkt, ſagt aber Petrus Bonus nicht; er beſchränkt ſich auf die Bemerkung, dieſer Stoff wirke per virtutem quandam additam, per quam recipit potentiam alterandi et convertendi aliam pastam ad se. Auch das Liber duodecim portarum des Georg Ripley enthält eine Abhandlung de fermentatione, aber auch nur im alchemiſtiſchen Sinne, und ſo noch viele andere Schriften des 15. Jahrhunderts, aus denen ebenſo wenig über die damaligen Anſichten betreffs der eigentli-

Gährung.

Petrus Bonus' Anſichten.

Gährung. chen Gährung zu lernen ist, wie aus den eben mitgetheilten Stellen der früheren.

Basilius Valentinus' Ansichten. Etwas deutlicher äußert sich über die eigentliche Gährung Basilius Valentinus. In seinem »Triumphwagen des Antimonii« ist die Rede davon, daß man zu der Bereitung des Bieres Hefe anwende, »welche dem Bier eine innerliche Entzündung bringt, daß sichs in sich selbsten erhebt, und eine Absonderung und Scheidung geschicht des Trüben von dem Klaren«. Er scheint zu glauben, der Weingeist (dessen Abscheidung auch aus Bier durch die Destillation er kannte) präexistire in der ungegohrenen Flüssigkeit, die Gährung sei eine Reinigung, durch welche der Weingeist erst offenbar werde; ungegohrenes Bier zeige bei dem Trinken keinen Effect, »dieweil der würkende Spiritus durch die Unreinigkeit sein Amt zu vollbringen verhindert wird, wie denn ebener Massen und ingleichen am Weine befunden und gespüret wird, daß derselbige vor seiner Verjährung, ehe die Unreinigkeit dadurch von ihm abgesondert wird, sein Amt zu würken nicht so vollständig verrichten noch vollbringen kann, wie nach der Absonderung und Scheidung puri ab impuro, welches nun alles durch die Trunkenheit beweißlich gemachet wird; da man siehet und befindet, daß neu unvergohren Bier, und neu unvergohrner Wein, keinen spiritum bei der operation von sich giebt«. Uebrigens braucht auch noch Basilius den Ausdruck Fermentation für chemische Veränderung unorganischer Substanzen.

Libavius' Ansichten. Libavius sagt in seiner Alchymia (1595) über die Gährung: Fermentatio est rei in substantia, per admistionem fermenti quod virtute per spiritum distributa totam penetrat massam et in suam naturam immutat, exaltatio. Das Ferment müsse von verwandter Natur sein, wie die in Gährung zu bringende Substanz; die letztere müsse sich im flüssigen oder doch in leicht zertheilbarem Zustande befinden. Die Wirkung des Ferments beruhe auf der Wärme (agit fermentum praesidio caloris interni maxime). Ueber die geistige Gährung insbesondere sagt er noch: Sunt etiam fermentationes in vegetabilibus. Et primum quidem illa usitatissima in massa frumentacea per fermentum acidum, cujus naturam imitatur, vel etiam superat spiritus ardens ex frumentis extractus, vel fecibus potionum inebriantium, sicut et ipsae feces vini vel cerevisiae fermentant. Deinde est fermentatio potuum, qua fervescunt et secessu facto repurgantur. Ea item fit per feces valentes e vino vel cerevisia sumtas. Ita cum e polenta aquam ardentem elicere volunt, eam fermentant.

Mutatur enim illa mistura ad naturam fermenti, maxime si bis fiat. Gährung.
In dem ersten Theile seiner Commentariorum Alchemiae spricht er sich dagegen aus, die Digestion und die Fermentation als einerlei Operation zu betrachten; die erstere sei ein motus ad mistionem, non ad perfectionem, welche letztere durch die exaltatio in der Fermentation vor sich gehe. Er spricht hier auch davon, daß die Putrefaction der Fermentation nahe verwandt sei, und sich hauptsächlich davon durch die Art der Produkte unterscheide. Darin stimmten auch alle folgenden Chemiker überein, daß Fermentation und Putrefaction verschiedene Wirkungen einer ähnlichen Ursache seien.

Der Ausdruck Fermentation behält indeß seine ausgedehnteste Bedeutung bei den meisten Jatrochemikern, bei denen damit fast jede Einwirkung, welche zwei Körper auf einander hervorbringen, bezeichnet wird. Es geschieht dies z. B. bei van Helmont, dessen (1648 publicirter) Ortus medicinae Van Helmont's Ansichten.
geradezu die Behauptung enthält, bei jeder Veränderung finde Gährung Statt: Docebo, omnem transmutationem formalem praesupponere fermentum corruptivum. Auf Gährung beruhe die Bildung des Gases im Magen, welches Aufstoßen verursacht, die anderen physiologischen Vorgänge im Körper (Erzeugung des Blutes und anderer Säfte), die von ihm geglaubte wunderbare Entstehung von Thieren (vergl. Theil I, Seite 118), das Aufbrausen von Alkalien und Säuren, und viele andere Erscheinungen. In Beziehung auf die geistige Gährung macht er aufmerksam auf die dabei Beachtung des bei der Gährung sich entwickelnden Gases.
stattfindende Entwicklung eines Gases; er handelt davon unmittelbar nach der Besprechung, daß ein Gas bei der Verbrennung der Kohlen entstehe, aber ich finde keine Stelle bei ihm, worin er diese beiden Gase ausdrücklich als einerlei Körper bezeichnet. Die Benennung spiritus sylvestris geht bei ihm auf sehr verschiedene Gase (vergl. Theil I, Seite 121 f.); das bei dem Verbrennen von Kohlen entstehende Gas nennt er specieller gas carbonum, das bei der Weingährung sich entwickelnde gas vinorum. Dagegen macht er die richtige Bemerkung, bei der (geistigen) Gährung werde etwas verflüchtigt, was ohne Gährung sich als Kohle zeigen könne (fermentum volatilizat, quod alias in carbonem mutatur); bestimmt erklärt er, das gas vinorum sei von dem Weingeist gänzlich verschieden; er selbst habe früher, autoritate scriptorum ignorantum delusus, an die Identität beider Körper geglaubt, aber er habe sich durch Experimente von der Verschiedenheit derselben überzeugt. Er drückt sich, aber undeutlich, so über die Gährung aus,

Gährung. als ob aus dem Ferment in die gährungsfähige Masse etwas einem Samen Vergleichbares übergehe, in dessen Entwicklung die Gährung bestehe; imago fermenti impraegnat (die gährungsfähige) massam semine, ist der Abschnitt seines Werkes überschrieben, wo er vorzüglich von der Gährung handelt.

Später, 1664, untersuchte Wren das bei der Gährung sich entwickelnde Gas, und fand, daß es, ähnlich dem aus Weinsteinsalz mit Säure gewonnenen, absorbirbar durch Wasser ist (vergl. Theil III, Seite 180 f.). Weniger die Bildung eines Gases, als die Mitwirkung der atmosphärischen Luft oder eines in derselben enthaltenen Körpers berücksichtigte Mayow, welcher in seinem Tractate de Sal Nitro et Spiritu nitro-aëreo (1669; vergl. Theil III, Seite 191 ff.) auch über den Einfluß des von ihm in der Luft angenommenen salpeterartigen Bestandtheiles auf die Gährung handelt. Seine Darstellung wird dadurch undeutlich, daß er geistige Gährung, Essiggährung und Fäulniß in Eins zusammenwirft, und was er in einer Beziehung Richtiges sagt, ist oft in anderer Hinsicht irrig. So meint er, bei jeder Gährung sei die Mitwirkung der atmosphärischen Luft, oder vielmehr des spiritus nitro-aëreus aus ihr, nothwendig, und stützt diese Behauptung auf Beobachtungen über die Fäulniß und die Mittel, diese abzuhalten. (Quando rerum corruptio a calido humidoque extraneis instituitur, motus intestinus a particulis nitro-aëreis ab aëre suggestis praecipue efficitur. — — Hinc ea, quae spiritum nitro-aëreum excludunt, res a corruptione vindicant; quae ratio est, quod vegetabilium fructus, uti etiam carnes butyro coopertae, a putredine diu praeserventur.)

Mayow's Ansichten über die Mitwirkung der Luft bei der Gährung und Fäulniß.

Auf die Unzulässigkeit der Ansicht, das Aufbrausen der Säuren und (kohlensauren) Alkalien gehöre unter die Gährungserscheinungen, machte zuerst Sylvius de le Boë in seiner Disputatio de alimentorum fermentatione in ventriculo (1659) aufmerksam, wo er behauptete, bei der eigentlichen Gährung gehe eine Zerlegung, bei der Effervescenz der Säuren und Alkalien aber eine Verbindung vor sich. Effervescentia ex spiritus acidi et salis lixiviosi, aliusve subjecti cujusvis fixum salem concludentis, concursu orta toto caelo differt a fermentatione. Hujus namque finis est partium misti ad faciliorem sui segregationem dispositio per salini earundem vinculi dissolutionem; illius autem, spiritus acidi cum lixivioso sale coagulatio, aliove subjecto concentratio, adeoque cum ipsis conjunctio.

Unterscheidung der Fermentation und der Effervescenz. — Sylvius de le Boë.

Die Nothwendigkeit dieser Unterscheidung sah auch N. Lemery in sei-

nem Cours de chymie (1675) ein, ob er gleich Fermentation und Effervescenz manchmal noch verwechſelt. Nachdem er die letztere abgehandelt hat, ſagt er: La fermentation qui arrive à la paste, au moust, et à toutes les autres choses semblables, est differente de celle dont nous venons de parler, en ce qu'elle est bien plus lente; elle est excitée par le sel acide naturel de ces substances, lequel se dégageant et s'exaltant par son mouvement, rarefie et éleve la partie grossière et huileuse qui s'oppose à son passage, d'où vient qu'on voit soulever la matière. La raison pour laquelle l'acide ne fait point fermenter les choses sulphureuses avec tant de bruit et tant de promptitude qu'il fait fermenter les alcali, c'est que les huiles sont composées de parties pliantes qui cédent à la pointe de l'acide, comme un morceau de laine ou de cotton céderoient à des aiguilles qu'on pousseroit dedans. Ainsi il me semble, qu'on pourroit admettre deux sortes de fermentation; une qui seroit de l'acide avec l'alcali, et on l'appelleroit effervescence, et l'autre qui seroit lors que l'acide rarefie peu à peu une matière molasse comme la paste, ou claire et sulphureuse comme le moust, le sydre et tous les autres sucs de plantes: on nommeroit cette dernière sorte, fermentation. Gährung. N. Lemery's Anſichten.

Was nach Lemery's Meinung bei der geiſtigen Gährung eigentlich vorgeht, ergiebt ſich aus folgender Stelle. Er beſpricht, daß der ungegohrene Moſt nicht berauſche und bei der Deſtillation keinen Weingeiſt abgebe, was beides erſt nach vollendeter Gährung eintrete; pour expliquer cet effet, il faut sçavoir que le moust contient beaucoup de sel essentiel; ce sel comme volatil faisant effort dans la fermentation pour se détacher des parties huileuses par lesquelles il étoit comme lié, il les penétre, il les divise et il les écarte jusqu'à ce que par ses pointes subtiles et tranchantes il les ait rarefiées en esprit; cet éffort cause l'ébullition qui arrive au vin, et en même temps sa purification; car il en fait séparer et écarter les parties les plus grossières en forme d'écume, dont une portion s'attache et se petrifie aux côtez du tonneau, et l'autre se precipite au fond, c'est ce qu'on appelle le tartre et la lie. L'esprit inflammable du vin n'est donc autre chose qu'une huile exaltée par des sels. Nicht ſo richtig, als dieſes van Helmont gethan hatte, unterſchied Lemery das ſich bei der Gährung entwickelnde Gas von dem Weingeiſt, indem er beide mit demſelben Namen bezeichnet; was er esprit nennt, bedeutet oft richtig den letzteren Körper, aber unrichtig wendet er es z. B. in folgender Stelle an:

Gährung. La fermentation est une ébulition faite par des esprits qui cherchent issuë pour sortir de quelque corps: car rencontrant des parties terrestres ou grossiers qui s'opposent à leur passage, ils font gonfler et rarefier la matière jusqu' à ce qu'ils en soient détachez.

Becher's Anſichten. Becher hielt die Gährung für etwas der Verbrennung Aehnliches; wie bei der letzteren (vergl. Theil III, Seite 108), ſo finde auch bei der erſteren eine Zertheilung Statt. Auch er glaubte, bei der (geiſtigen) Gährung müſſe die Luft einwirken können; nur Süßes (Zuckerhaltiges) könne die (geiſtige) Gährung erleiden; der Weingeiſt entſtehe erſt durch die Gährung; die geiſtige wie die Eſſiggährung beruhe auf der Einwirkung ſalziger und ſchwefliger (brennbarer) Partikeln auf einander, und je nachdem die einen oder die anderen vorwalten, entſtehe Eſſig oder Alkohol (vergl. Seite 283); endlich meinte er, der Eſſig könne künſtlich wieder in Alkohol verwandelt werden, indem er das Aceton für identiſch mit Weingeiſt hielt. — Weitläufig handelt Becher über die Gährung in ſeiner Physica subterranea (1669). Er ſagt hier, die Fäulniß habe das mit der Gährung gemein, daß bei beiden Proceſſen eine Zertheilung (rarefactio) ſtatthabe, aber die erſtere bilde verſchlechterte, die letztere verbeſſerte Producte. Drei Arten der Gährung gebe es, intumefactio (Gasentwicklung, die bei dem Aufſchwellen kranker Thiere, bei der Vermiſchung von Alaunſolution mit Weinſteinſalz und in ähnlichen Fällen ſich zeige), proprie fermentatio (Gährung im engeren Sinne oder geiſtige Gährung) und acetificatio seu acescentia (Eſſiggährung). Die unverſehrten Trauben kommen nach ihm nicht in geiſtige Gährung, weil die Luft keinen Zutritt hat (doch giebt er zu, außer der Gährung an der Luft, der fermentatio aperta, gebe es auch eine fermentatio clausa, bei welcher in den Getränken ſich eine große Menge sylvestrium spirituum anhäufe). Die geiſtige Gährung werde augenblicklich gehemmt durch Zuſatz von Weinſteinſalz oder Weingeiſt in angemeſſener Menge. Weiter behauptete er, Wein könne bei völligem Abſchluß der Luft in Eſſig übergehen. Von ſeinen anderen weitläufigen Deductionen läßt ſich nicht wohl ein Auszug geben; doch will ich hier noch die conciſere Zuſammenfaſſung ſeiner Anſichten mittheilen, welche ſein Alphabetum minerale (1682) enthält: Sunt duae rarefactionis species, quibus natura ut duobus brachiis utitur: fermento nempe et igne, scilicet fermentatione et ustione sororibus germanis, utrisque naturae ancillis, summe necessariis. Fermentatio est particularum sulphurearum condensatarum elevatio, rare-

factio et extensio, mediante fermento et aëre. Ubi notandum: 1) Nihil in occluso fermentare. 2) Fermentationis finem esse acescentiam. 3) Nihil fermentare, quod non sit dulce. Acida enim, ut mala citrea, sal commune, nitrum non fermentantur. 4) Si fermentatio justo diutius continuet, elevari particulas salinas et praedominare sulphureis, fierique acetum. 5) Ante fermentationem non dari spiritum ardentem. 6) Reactione aceti spiritus, super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas; ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni improprie vocant. 7) Fermentatione finita tria resultant; nempe faeces, substantia media subacida, et spirituosa sulphurea inebrians. Gährung.

Von beſonderer Wichtigkeit für die Geſchichte der Chemie ſind Willis' und Stahl's Anſichten über die Gährung, weil ſie (in der Ausbildung, die ihnen der Letztere gab) bis zum Sturze des phlogiſtiſchen Syſtems allgemein angenommen blieben, und weil ſich in ihnen Behauptungen finden, welche, in einer dem jetzigen Zuſtande der Wiſſenſchaft entſprechenden Weiſe, in neuerer Zeit wieder discutirt worden ſind. In Willis' und Stahl's Gährungstheorien iſt zuerſt der Satz deutlich ausgeſprochen, ein in Zerſetzung begriffener Körper könne dieſen Zuſtand auf einen anderen übertragen. In früheren Schriften wird zwar ſchon manchmal die Gährung als auf einer Bewegung beruhend bezeichnet, aber die genannten Chemiker nehmen zuerſt an, das Ferment befinde ſich in einer zerſetzenden Bewegung und trage dieſe auf den gährungsfähigen Körper über. Aufſtellung der Anſicht, Gährung beruhe auf einer Uebertragung der Bewegung.

Willis handelt über die Gährung in ſeiner Diatribe de fermentatione, welche zuſammen mit einer Diatribe de febribus 1659 publicirt wurde. Er behauptet darin, als die Elemente der Körper ſeien mit größter Wahrſcheinlichkeit spiritus, sulphur, sal, aqua et terra anzuſehen; ein Körper, welcher dieſe Elemente ſo enthalte, daß ſie darin zu mehreren näheren Beſtandtheilen vereinigt ſeien (ein aus heterogenen Beſtandtheilen zuſammengeſetzter Körper), könne ſich durch Gährung verändern, indem dieſe jene Elemente in Bewegung ſetze, aus den bisher beſtanden habenden Verbindungen herausbringe und zu neuen vereinige. Fermentatio est motus intestinus cujusvis corporis, cum tendentia ad perfectionem ejusdem corporis vel propter mutationem in aliud. Das Ferment ſei ein Körper, welcher in innerer Bewegung begriffen ſei, und es wirke auf den gährungsfähigen Körper, indem es dieſem ſeine Bewegung mittheile. Plures sunt modi quibus Willis' Anſichten.

Gährung. fermentatio promovetur. Primus et praecipuus erit fermenti cujusdam corpori fermentando adjectio; cujus particulae cum prius sint in vigore et motu positae, alias in massa fermentanda otiosas et torpidas exsuscitant, et in motum vindicant.

Stahl's Ansichten. Stahl hat seine Ansichten vorzüglich in seiner Zymotechnia fundamentalis (1697) ausgesprochen; die wichtigsten Stellen werde ich nach der (1734 erschienenen) deutschen Uebersetzung dieser Schrift anführen. — Er behauptet, Gährung und Fäulniß seien analoge Vorgänge, und es lasse sich selbst leicht darthun, daß die Gährung nur ein specieller Fall der Fäulniß sei. Er giebt folgende Beschreibung der Gährung: »Die fermentation ist eine, durch eine wässerichte Flüssigkeit verursachte zusammenstoßende und reibende Bewegung unzähliger, aus Saltz, Oehl und Erde, zwar nicht aufs innigste und allerfesteste, doch in gewissem Maaße mit einander verknüpfter Theilchen, wodurch die Verbindung ihrer Grundanfänge« (Elemente) »allmählig geschwächt, ja in der That auseinandergesetzt, und durch langwieriges Untereinandertreiben verdünnt, hingegen andere aufs neue zusammenstoßende Theilchen mit einander verwickelt, und in solcher Verwickelung theils außerhalb des flüssigen Wassers verstoßen, theils aber in demselben aufbehalten werden, welche jedoch aus selbigem ebenfalls abgesondert oder abgezogen werden können. — Oder auch in weitläuftigerem Verstande: Die fermentation ist eine innerliche Bewegung, wodurch verschiedene nicht allzu fest verknüpfte Zusammensetzungen vermittelst einer dahin dienlichen Feuchtigkeit ergriffen, und durch langwieriges Untereinandertreiben an einander gerieben und gestoßen werden, weßfalls die Verknüpfung des gegenwärtigen Zusammenhanges von einander gerissen, die abgerissenen Theilchen aber durch das stete Reiben verdünnet und in eine neue und zwar stärkere Verbindung versetzet werden«. Weiter wird von dem Subjecte der Fermentation, dem (gährungsfähigen) Körper gehandelt; es wird gesagt, er müsse (aus Salz, Oel und Erde) zusammengesetzt sein, und zwar wird angenommen, er bestehe aus heterogenen kleinsten Theilchen (moleculis); als gährungsfähige Körper werden namentlich genannt die Zucker, Mehl und Milch enthaltenden. Später demonstrirt er, daß die innere Bewegung in einem Körper diesen verändern könne, und sucht an Modellen zu beweisen, wie die zusammengesetzten Molecüle eines Körpers durch einen äußeren Anstoß in ihrer Lage verändert und selbst zerlegt werden können. Seine Argumentation in einen kurzen Auszug zu bringen, habe ich vergeblich versucht. Im Allge-

meinen geht seine Ansicht dahin, bei der gährenden Bewegung werde der ursprüngliche in einem gewissen Verhältniß aus salzigen (sauren), öligen (brennbaren) und wässerigen Partikeln bestehende Körper in mehrere andere Substanzen umgewandelt, welche dieselben Bestandtheile, aber in anderen Verhältnissen, enthalten; bei der geistigen Gährung bilde sich eine Substanz, in welcher die brennbaren Partikeln vorwalten (Weingeist), bei der sauren Gährung vereinige sich der Weingeist mit einem Ueberschuß an Säure. Den Weingeist selbst betrachtete Stahl als nicht in dem gährungsfähigen Körper präexistirend, sondern als durch die Gährung neu gebildet. — (Dafür, daß Stahl die Uebertragung der zersetzenden Bewegung von einem Körper auf einen anderen bestimmt aufgefaßt hatte, mag als Beweis hier noch eine Stelle aus seinen Fundamentis Chymiae dogmatico-rationalis et experimentalis stehen, welche nebst mehreren anderen zur Erläuterung seiner Ansichten über Gährung und Fäulniß der erwähnten Uebersetzung seiner Zymotechnia beigefügt ist: »Ein Körper, der in der Faulung begriffen ist, bringet einem andern von der Faulung annoch befreyten, sehr leichtlich die Verderbung zu Wege, ja es kann ein solcher, bereits in innerer Bewegung begriffener Körper einen andern annoch ruhigen, jedoch zu einer sothanen Bewegung geneigten, sehr leicht in eine solche innere Bewegung hineinreissen«.)

Gährung. Stahl's Ansichten.

Stahl's Anhänger hielten lange an dieser Theorie der Gährung fest; nur wurde, was Stahl als ölige Theile bezeichnet hatte, später immer als Phlogiston benannt (die Zymotechnia erschien, wie erwähnt, 1697; den Ausdruck Phlogiston führte Stahl's Specimen Becherianum 1702 in häufigeren Gebrauch ein). Kunkel scheint zwar nicht ganz einverstanden mit diesen Ansichten gewesen zu sein; Stahl's Zymotechnia kam mehrere Jahre vor seinem Tode heraus, und er kannte sie auch wohl, als er in den letzten Jahren seines Lebens das Laboratorium chymicum schrieb, aber er meint darin, »daß bishero keiner gelebt, und noch zur Zeit nicht lebet, auch nimmer kommen wird, der das Punctum Fermentationis recht accurat treffen sollte«. Uebrigens erwähnt hier Kunkel noch, daß die Gährung durch Zusatz von Säure, namentlich Schwefelsäure, oder Weingeist gehemmt werde. — Boerhave stimmt mit Stahl darin überein, daß er die Gährung als auf einer inneren Bewegung beruhend ansieht; er spricht in Hinsicht auf diese Erscheinung mehr von dem Effect als von dem Vorgang selbst. Seine Definition der Gährung ist: Fermentationis nomine intelligam motum intestinum, excitatum in Vegetabilibus, quo haec ita

Boerhave's Ansichten.

Gährung. mutantur, ut liquor, in destillatione inde primo vi ignis assurgens, sit acer, aquae miscibilis, calidi aromatici saporis, in igne olei instar inflammabilis, tenuis, volatilis; vel acer, acidus, ignem exstinguens et flammam, minus volatilis, tenuis. Er unterscheidet zwei Arten der Gährung, die geistige und die saure; er behauptet, wahre Gährung habe nur bei vegetabilischen Substanzen Statt, bei animalischen nur Fäulniß, welche indeß auch auf einer inneren Bewegung beruhe.

Erst 1776 wagte ein Chemiker, Stahl's Ansichten über die Gährung offen zu bestreiten. Für mehrere Körper, welche man früher als durch chemische Processe neu erzeugt betrachtet hatte, suchte man damals zu zeigen, daß sie dabei nur abgeschieden werden; so wurde damals allgemein anerkannt, daß bei der Verbrennung der Pflanzen das in der Asche sich findende Alkali

Wiegleb's Ansichten. nicht neu gebildet, sondern nur abgeschieden wird. Wiegleb nahm an der Entscheidung dieses Gegenstandes thätigen Antheil (vergl. Theil III, Seite 49), und der Erfolg, dessen er sich dabei erfreute, mag ihn veranlaßt haben, ähnliche Behauptungen in Beziehung auf die Gährung aufzustellen. In seinem »Neuen Begriff von der Gährung und den ihr unterwürfigen Körpern« (1776) suchte er die Ansicht durchzuführen, Weingeist und Essigsäure seien in den gährungsfähigen Körpern schon gebildet, als nähere Bestandtheile, aber in fester Verbindung, enthalten, und bei der Gährung werden sie nur abgeschieden. Gren und besonders Westrumb suchten ihn zu widerlegen, der Letztere durch Versuche, wonach aus ungegohrenen Flüssigkeiten durch Destillation für sich kein Weingeist und durch Destillation mit Salpetersäure Nichts, was dem Salpeteräther ähnlich sei, erhalten werde.

Wiegleb's Theorie fand keine Unterstützung. Dagegen richtete sich zu jener Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker mehr auf die Gasentwicklung, welche bei der geistigen Gährung statthat. Mac-Bride hatte in seinen Experimental Essays (1764) gezeigt, daß bei der Gährung und der Fäulniß das Gas sich entwickelt, welches Black als fixe Luft genauer kennen gelehrt hatte. Cavendish bestimmte 1766, daß Zucker bei der geistigen Gährung 57 Procent (richtiger ist 51 Procent) fixe Luft liefere, welche mit der aus Marmor zu erhaltenden identisch sei.

Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung. — Lavoisier's Erklärung derselben. Lavoisier stürzte bei seiner Reform der chemischen Theorie auch die Ansichten Stahl's über die Gährung; seine eigene Meinung, welche sich auf die neu gewonnene Erkenntniß der Elementarbestandtheile in den vege-

tabilischen Verbindungen stützte, publicirte er in seinem Traité élémentaire de chymie (1789). Seine Erklärung ist merkwürdig, weil sie durchweg auf Annahmen von Quantitätsverhältnissen beruht, die alle irrig sind, ohne daß die daraus gefolgerte Ansicht in gleichem Grade irrig wäre. Der absolute Alkohol war damals noch nicht bekannt, für die quantitative Zusammensetzung des Zuckers, der Essigsäure u. s. w. wurden ganz unrichtige Zahlen angenommen. Widersprüche in der Erklärung fehlen nicht; so giebt Lavoisier an, die entwickelte Kohlensäure, deren Gewicht er bestimmte, enthalte sehr viel Wasser; aber in der Berechnung findet sich dieselbe Quantität Kohlensäure als wasserfreie. Seine Berechnung ist, mit möglichster Vereinfachung der bis auf Grane angegebenen Verhältnisse:

Ansichten der Antiphlogistiker über die Gährung. — Lavoisier's Erklärung derselben.

95,9 Pfund (krystallisirter Rohr-) Zucker bestehen aus 26,8 C; 7,7 H; 61,4 O.

und sollen nach einem Versuche folgende Zersetzungsproducte ergeben haben:

57,7 Pfund Alkohol, welche bestehen aus 16,7 C; 9,6 H; 31,4 O.
35,3 Pfund Kohlensäure, welche bestehen aus 9,9 C; 25,4 O.
2,5 Pfund Essigsäure, welche bestehen aus 0,6 C; 0,2 H; 1,7 O.

(Der wahre Vorgang ist:

95,9 Pfund (krystallisirter Rohr-) Zucker bestehen aus 40,4 C; 6,1 H; 49,4 O.

und geben bei der Gährung:

51,6 Pfund Alkohol, welche bestehen aus 26,9 C; 6,7 H; 18,0 O.
49,4 Pfund Kohlensäure, welche bestehen aus 13,5 C; 35,9 O.)

Lavoisier meint nun, bei Vergleichung dieser Quantitäten sehe man, daß der Gehalt des Zuckers an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hinreiche, allen Alkohol, alle Kohlensäure und alle Essigsäure, welche bei der Gährung entstehen, zu bilden; es sei nicht nöthig anzunehmen, daß Wasser dabei zersetzt werde; man müsse denn glauben, Wasserstoff und Sauerstoff seien schon im Zucker als Wasser enthalten. (In Beziehung auf die Essiggährung bemerkt Lavoisier später, wo er diese Erscheinung abhandelt, richtig, hierbei trete Sauerstoff aus der Luft zu.) Nach ihm besteht die Weingährung darin, daß der Zucker, ein Oxyd, in zwei Theile getrennt werde; der darin enthaltene Sauerstoff verbinde sich mit einem Theile des Kohlenstoffes und bilde Kohlensäure; der andere Theil des Kohlenstoffes verbinde sich mit dem Wasserstoff, um eine brennbare Substanz, den Alkohol, zu erzeugen, so daß, wenn es möglich wäre, die Kohlensäure mit dem Alkohol zu verbinden, wieder Zucker entstehen müßte. Doch macht er noch einmal darauf aufmerksam, daß der Alkohol auch Sauerstoff enthalte, und diesem Sauerstoffgehalt schreibt er es zu, daß der Alkohol mit Wasser mischbar sei.

Gährung. Spätere Ansichten.

Wir können hier die ausführlichere Geschichte der Ansichten über die geistige Gährung schließen, da mit Lavoisier's Behandlung dieses Gegenstandes die Untersuchung darüber den Charakter annimmt, welchen sie jetzt noch hat, und da es nicht in unserem Plane liegt, die neueren Arbeiten hier vollständiger anzuführen Nur der späteren Meinungen wäre hier noch kurz zu erwähnen, welche Lavoisier's Ansicht entgegenstanden und jetzt nicht mehr beachtet werden. Es gehören dahin namentlich mehrere Behauptungen Fabbroni's, welche er in seiner Schrift dell' arte di fare il vino (die 1785 einen von der ökonomischen Gesellschaft zu Florenz über diesen Gegenstand ausgesetzten Preis erwarb, und 1787 publicirt wurde) und in einer 1799 auszugsweise bekannt gewordenen Abhandlung aufstellte. Er meinte, daß in dem gegohrenen Weine der Weingeist noch nicht fertig gebildet sei, wenigstens nicht als wesentlicher Bestandtheil, sondern er entstehe erst bei der Destillation des Weines. Diese Behauptung stützte er darauf, daß die alkoholische Flüssigkeit, die man bei der Destillation des Weines erhalte, mit dem Rückstande vermischt eine andere Flüssigkeit bilde, als der ursprüngliche Wein gewesen sei; daß der dem Weine zugesetzte Weingeist bei einer niedrigeren Temperatur davon abdestillirt werden könne, als der, welchen der Wein selbst bei dem Destilliren bilde; und endlich, daß man aus Wein durch Zusatz von kohlensaurem Kali keinen Alkohol abscheiden könne, außer aus altem Wein, und da nur wenig. Auch Berthollet äußerte sich in seiner Statique chymique (1803) in diesem Sinne, und meinte, der Alkohol habe in dem Weine noch keine isolirte Existenz, sondern dieser sei, abgesehen von dem Weinstein und darin enthaltenen Säuren, ein homogener Körper, aus welchem sich erst bei dem Erhitzen Weingeist bilde. Brande (1811) und Gay-Lussac (1813) bewiesen hiergegen die Präexistenz des Alkohols in dem Weine vor der Gährung. Früher hatte Fabbroni geglaubt, die Weingährung beruhe auf der Einwirkung von Pflanzensäuren auf den Zucker des Mostes. Später betrachtete er als das Ferment bei der Weingährung eine vegetabilisch-animalische Materie (den Kleber), meinte aber, die Gährungsproducte stammen nicht allein von dem Zucker, sondern auch wesentlich von dem Ferment; der Kohlenstoff des Klebers liefere mit dem Sauerstoff des Zuckers die Kohlensäure und der desoxydirte Zucker bilde mit dem Wasserstoff und dem Stickstoff des Klebers den Wein. Die schon von Lavoisier ausgesprochene Ansicht, daß die bei der geistigen Gährung auftretenden Producte wesentlich nur aus den Be-

ſtandtheilen des Zuckers gebildet werden, vertheidigten zunächſt wieder Gay-Luſſac und Döbereiner.

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

Ueber die Entdeckung des Aethers findet man ſehr verſchiedene Angaben; bald ſoll Raymund Lull im 13., bald Baſilius Valentinus im 15., bald Valerius Cordus im 16., bald Frobenius im 17. Jahrhundert ihn entdeckt haben. Es läßt ſich nicht leugnen, daß höchſt wahrſcheinlich Raymund Lull bereits Weingeiſt mit Schwefelſäure behandelt hat, aber des Aethers geſchieht doch bei ihm keine irgend deutliche Erwähnung. In ſeiner Epistola accurtationis lapidis benedicti, welche er an den König Robert von Schottland ſchrieb, ſagt er: Habeas vitrioli bene lucidi, et optimi cinnabrii in aequali pondere, et insimul miscendo optime tere, et in sole desicca sic, quod tibi videatur, quod tota aquositas exibit, sic exiverit. Tunc projice intus aquam tuam (Weingeiſt, von deſſen Bereitung er vorher geſprochen hat) et distilla lento igne in principio, et in fine forti, ut moris est in aqua philosophorum acuta, et tunc spiritus quintae essentiae vitrioli et cinnabrii, quae principaliter constituunt lapidem mineralem, miscentur et conjungentur cum spiritu quintae essentiae aquae ardentis, qui spiritus est anima lapidis vegetabilis, ut tibi notum est. Et hoc continua usque ad decem vices, puta a quinta incipiendo. Et sic cum istis corporibus continua distillationes quinquies. Dieſe letzteren Angaben ſcheinen mir bedeuten zu ſollen, man ſolle die Deſtillation immer wieder mit neuen Materialien wiederholen, nicht aber, man ſolle das Deſtillat der erſten Operation wieder deſtilliren; Lull konnte nach dieſen Angaben eine Miſchung erhalten, worin ſich Weingeiſt und Schwefelſäure befanden, aber keine Ausſage findet ſich bei ihm, die zunächſt auf Aether hinwieſe. Auch bei Baſilius Valentinus kommen Stellen vor, welche zeigen, daß er Weingeiſt mit Schwefelſäure behandelte, meiſt mit Zuſatz noch anderer Subſtanzen. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« wird das Vitriolöl als rother Spiritus aus dem Vitriol bezeichnet; weiter heißt es: »So das Gold im Geiſt des gemeinen Saltzes zerbrochen und geiſtlich gemachet wird, durch die Diſtillirung, und ſein Schwefel ihm benommen, und dem rothen Spiritu nach ſeinem gewiſſen Gewichte zugefügt wird, daß er ſich ſolviren möge,

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

alsdann putrificiret eine Zeitlang mit Spiritu vini ihm zugeſetzt, weiter digerirt gelinde, und ſo öfter davon abgezogen, bis nichts mehr im Grunde bleibet, ſo kannſt du ein aurum potabile machen. Merck aber, daß der rothe spiritus von ſeiner Schärfe muß corrigiret und in eine Süße gebracht werden, ſubtil durchdringend, liebliches Geſchmacks und an Geruch wohlriechend.« In ſeiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« lehrt er die Bereitung des Vitriolöls, und ſagt dann: »Dieſes Oels nimm eine Mark, geuß darzu zehn Loth spiritus vini, der aufs höchſte iſt gebracht worden, und diſtillire es durch eine gläſerne Retorte zuſammen herüber, wenn das geſchehen, ſo geuß neuen spiritum vini darzu, auch zehen Loth, und diſtilliers wohl vermacht herüber, das thue auch zum dritten mahl, alſo daß dreißig Loth spiritus vini zu einer Mark Oels kommen«. Von dem Deſtillat ſagt er nichts; als Reſultat der Arbeit ſoll ein »praeparirtes Oel« herauskommen, womit er nur den Rückſtand gemeint zu haben ſcheint. Von dieſen Stellen wurde namentlich die erſtere zum Beweiſe angeführt, daß ſchon Baſilius etwas über den Aether gekannt habe. — Eine Miſchung von Weingeiſt und Aether war vielleicht die Arznei, welche Paracelſus unter dem Namen des spiritus vitrioli ant-epileptici anpries, und die er in ſeinem Tractat von natürlichen Dingen alſo machen lehrt: »So iſt das mein Proceß, daß der spiritus vini werde in dem Vitriol imbibiret, nachfolgend destillirt, wie ich angezeigt habe, von den feuchten und trocknen spiritibus«. Wie ſeine Anhänger dieſe Stelle ſpäter auslegten, ergiebt ſich aus Pezoldt's unten anzuführender Bereitung der genannten Paracelſiſchen Arznei.

Eine beſtimmtere Kenntniß des Aethers veranlaßte indeß zuerſt Valerius Cordus, ein deutſcher Arzt, welcher 1544 auf einer Reiſe in Italien ſtarb. Die Vorſchrift zur Bereitung des Aethers veröffentlichte nach deſſelben hinterlaſſenen Papieren Conrad Geßner, in dem Thesauro Euonymi de remediis secretis (1552) und in einer Abhandlung de artificiosis extractionibus, de destillatione oleorum, de destillatione olei chalcanthi (1561); ſie wurde in die ſpäteren Ausgaben der von Valerius Cordus auf Verlangen des Nürnberger Rathes ausgearbeiteten (1535 zuerſt publicirten) erſten deutſchen geſetzlichen Pharmakopöe, des Dispensatorii pharmacorum omnium, eingeſchaltet. Hiernach ſollen gleiche Theile dreimal rectificirten Weingeiſtes und Vitriolöles während zweier Monate digerirt, und dann im Waſſer- und Aſchenbade abdeſtillirt werden; das

Aether. Bekanntwerden ſeiner Darſtellung mittelſt Schwefelſäure.

Deſtillat beſtehe aus zwei Flüſſigkeiten, deren obere abgeſondert und als das oleum vitrioli dulce verum aufbewahrt werden ſoll. Es erwähnten zwar ſpäter mehrere Chemiker dieſes Präparats, z. B. Libavius in ſeiner Alchymia (1595; Spiritus vitrioli acidus vel oleum colcotarinum figitur cum vini spiritu, crebro circulando et abstrahendo donec in dulce oleum mutetur), Oswald Croll in ſeiner Basilica chymica (1608), Willis in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675; Quod in spiritu vini pars sulphurea a spirituosa distincta fuerit, hoc experimento didici: Rec. spiritus vitrioli [Vitriolſäure] acerrimi ℔ß., spiritus vini rectificati ℔j.; misce in retorta vitrea et destilla in furno arenae, donec liquore [qui primo homogeneus videtur] avocato, crassamentum nigrum copiosum in fundo remaneat; spiritus hic capiti mortuo reaffundatur et duabus vel tribus cohobiis destillatio repetatur; demum habebis duos distinctos liquores immiscibiles, videlicet unum acido-spirituosum inferius subsidentem, et alterum limpidissime oleosum, supernatantem, qui procul dubio vini pars sulphurea pura putaque est, separata et per se manens, dum pars spirituosa sali acido connubit; am Rande wird die ölartige [mit Waſſer nicht miſchbare] Flüſſigkeit als sulphur sive oleum vini bezeichnet) u. A.; aber bald verlor ſich die Kenntniß deſſelben faſt gänzlich, ſo daß Stahl in ſeiner Dissertatio de elogiis vitrioli (1716) meinte, es könne ſich gewiß Niemand rühmen, ein ſüßes Oel aus Vitriolſäure darzuſtellen, womit ſich doch Paracelſus ſo ſehr gebrüſtet habe. Wenig trug auch zur chemiſchen Kenntniß des Aethers die Verbreitung ſeiner Miſchung mit Weingeiſt bei (ein »Unterricht vom Gebrauch des Balsami liquidi und liquoris anodyni mineralis« erſchien ſchon 1706), die zuerſt ein Haller Apotheker Martmeyer unter dem letzteren der eben angeführten Namen oder als Panacea vitrioli verkaufte, und welche auf Fr. Hoffmann's Empfehlung und unter ſeinem Namen (liquor anodynus Hoffmanni oder Hoffmann'ſche Tropfen) viel gebraucht wurde. Die Bereitung dieſer Arznei blieb nämlich längere Zeit Geheimniß; wenig beachtet wurde die Vorſchrift, welche A. F. Pezoldt 1719 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher für die Darſtellung des spiritus vitrioli antepileptici Paracelsi et peculiaris sulphuris vitrioli anodyni gab. Paracelſus' oben angegebene Vorſchrift führte dieſer ſo aus: Man ſolle calcinirten Vitriol mit Weingeiſt tränken, und dann deſtilliren, zuerſt gehe der Weingeiſt, dann die Schwefelſäure über; es verbreite ſich dabei ein ſchwefliger Geruch; das Deſtillat ſolle man

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

mit dem dritten Theile des rückständigen Colcothars nochmals destilliren; hac encheiresi impetratur spiritus volatilis penetrans, odore grato vinum malvaticum vel hispanicum aemulans.

Eine genauere Kenntniß des Aethers wurde aber erst dann wieder erlangt, als man ihn isolirt und nicht mit Weingeist vermengt darstellte, und als charakteristisches Kennzeichen beobachtete, daß er sich nicht mit Wasser mischt. Es lenkte sich die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders wieder auf dies Präparat, als in den Philosophical Transactions für 1730 ein Aufsatz von August Siegmund Frobenius (of a Spiritus aethereus) erschien, in welchem die Eigenschaften eines ätherischen Körpers angerühmt wurden, ohne daß über die Bereitung des letzteren etwas mitgetheilt worden wäre. Es wird hier gesagt, der ätherische Körper verfliege an der Luft, aber unter der Glocke der Luftpumpe erhalte er sich und bilde keine Blasen; auf die Haut gebracht, verursache er Kälte; er brenne auf Wasser; er löse vegetabilische und animalische Stoffe, und ziehe das Gold aus der Goldauflösung an sich; er sei nicht corrosivisch, mische sich nicht mit sauren noch mit alkalischen Flüssigkeiten, und sei die leichteste aller Flüssigkeiten. — Gewiß ist, daß der Verfasser dieses Aufsatzes ein Deutscher war; Einige behaupten, der Name Frobenius sei nur ein angenommener gewesen, aber dies scheint nicht der Fall zu sein, da der fragliche Chemiker unter diesem Namen mit mehreren anderen Gelehrten, namentlich mit St. F. Geoffroy, in Correspondenz stand, und der Familienname Frobenius in Deutschland vor jener Zeit vorkommt (es gab mehrere Gelehrte dieses Namens). In einer Nachschrift zu Frobenius' Aufsatz gab Hanckwitz einige Aufklärung über die Bereitung des Aethers; es scheint hiernach, als ob Frobenius seinen Aether in Hanckwitz' Laboratorium bereitet habe, und zwar nach Angaben Newton's (dieser war 1727 gestorben), welche Hanckwitz zur Disposition standen. Der Letztere sagt nämlich, als Frobenius in seinem Laboratorium mit der Darstellung des Aethers beschäftigt gewesen sei, habe er wissen wollen, was Newton darüber gesagt habe, und es habe sich gefunden, daß dieser Schwefelsäure und Weingeist angewandt habe. Doch weiche der ätherische Weingeist Frobenius' von dem Newton's hinsichtlich der Darstellung ab. Dieser werde aus gleichen Theilen nach dem Maaß und nicht nach dem Gewicht bereitet; die obere Schicht werde von der unteren nicht brennbaren durch einen Trichter getrennt; die letztere weggeworfen, die erstere bei gelinder Wärme aus einer Retorte destillirt, und

zu dem Destillat Alkali gesetzt, wo der Aether oben aufschwimme. Frobenius selbst that Alles, was er konnte, um die Bereitungsmethode des Aethers geheim zu halten, aus dessen Verkauf er und Hanckwitz ein Gewerbe machten; so schickte er 1730 vier Fläschchen davon an St. F. Geoffroy, und legte ein kurzes Manuscript bei, worin er die Eigenschaften des neuen Körpers rühmte, und wo er am Schluß über die Bereitung desselben sagte: Paratur ex sale volatili urinoso, plantarum phlogisto, aceto valde subtili, per summam fermentationem cunctis subtilissime resolutis et unitis. — Als Frobenius der Londoner Royal Society seine erste Mittheilung (1730) über den Aether gemacht hatte, war von ihm auch eine Beschreibung seines Darstellungsverfahrens beigelegt worden, die man aber seinem Verlangen gemäß nicht publicirte; es geschah dies nach seinem Tode in den Philosophical Transactions für 1741 durch Cromwell Mortimer. Zu jener Zeit stellte Frobenius den Aether dar, indem er gleiche Theile Vitriolöl und höchstrectificirten Weingeist allmälig in einer gläsernen Retorte mischte, und bei gelinder Wärme (während dreier Tage) überdestillirte. Das Destillat sollte so oft wieder zurückgegossen und auf's Neue destillirt werden, bis die Flüssigkeit in der Vorlage in zwei Schichten getheilt erscheine. So weit, sagte er, sei der Proceß auch Newton bekannt gewesen. Im Jahre 1740 legte er bei der Societät noch zwei Vorschriften zur Bereitung des Aethers nieder. Nach der zuletzt übergebenen sollen gleiche Gewichte Vitriolöl und Alkohol gemischt und so langsam destillirt werden, daß man zwischen je zwei fallenden Tropfen des Destillates 5 oder 6 zählen könne. Die Vorlage müsse gewechselt werden, so bald sich der dem Majoran ähnliche Geruch in einen sauren verwandle. Wenn der Aether übergegangen, und die Retorte erkaltet sei, so könne man zu dem Rückstande die Hälfte des ursprünglich angewandten Weingeistes zusetzen, und wieder destilliren, und damit so lange fortfahren, als man noch Aether erhalte, und bis der Rückstand in der Retorte ganz zu Kohle geworden sei. Dem abgeschiedenen Aether solle man flüchtiges Laugensalz zusetzen, bis kein Aufbrausen mehr erfolge, und dann im Wasserbade rectificiren.

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

Zu der Zeit, wo diese letztere Veröffentlichung Statt hatte, war übrigens die Bereitung des Aethers schon ziemlich allgemein bekannt. Bald nach dem Erscheinen der ersten Aufsätze von Frobenius und Hanckwitz (1730) beschäftigten sich damit in Deutschland Stahl (in seinen Experimentis, observationibus et animadversionibus CCC, 1731), Fr. Hoffmann (in einer

Aether. Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst Schwefelsäure.

Diatribe de acido vitrioli vinoso, 1732) und Pott (in einer Dissertatio de acido vitrioli vinoso, 1732). Sie beschrieben die Erscheinungen, welche sich bei der Darstellung dieses Präparates ereignen, genauer; Hoffmann rieth, den Aether zu weiterer Reinigung von anhängender Säure über Alkali zu rectificiren, Pott, das Destillat zu fractioniren, damit nicht der zuerst übergehende Spiritus von dem später sich bildenden Aether auflöse. In Frankreich beschäftigten sich zunächst damit Duhamel und Grosse (ihre Abhandlung findet sich in den Pariser Memoiren für 1734). Irregeführt durch die mysteriösen Angaben Frobenius', versuchten sie zuerst den Aether aus ätherischen Oelen darzustellen; ihrer Angabe nach sollte man es für unmöglich halten, daß man nach den früheren Nachrichten hätte vermuthen können, der Aether werde aus Weingeist und Vitriolöl dargestellt, und Grosse und St. F. Geoffroy werden als die Chemiker genannt, welche ganz selbstständig auf die Idee gerathen wären, der Aether möge sich wohl aus Alkohol und Vitriolöl bereiten lassen. Grosse wandte, um den Aether aus dem Destillat vollständiger zu gewinnen, einen Zusatz von Wasser an und rectificirte bei gelinder Wärme, was sich hier abschied. Auch Hellot arbeitete über diesen Gegenstand, und publicirte in den Pariser Memoiren für 1739 eine Abhandlung darüber. Sehr vollständig handelte über die Darstellung des Aethers Baumé in seiner Dissertation sur l'éther (1757). Daß dieser Körper in 10 Theilen Wasser auflöslich ist, wurde 1758 durch den Grafen von Lauraguais bekannt. Daß man den Rückstand von der Aetherbereitung zur Aetherificirung von frischem Weingeist benutzen könne (was schon Frobenius gewußt hatte, und was in Deutschland inzwischen von mehreren Chemikern vorgeschrieben worden war), zeigte besonders Cadet 1774; die Einführung dieser Methode erniedrigte den Preis des Aethers bedeutend (in einer Discussion zwischen Cadet und Baumé, welcher Letztere des Ersteren Darstellungsart kritisirte, gab jener an, Baumé verkaufe die Unze Aether zu 12 Livres, er zu 40 Sous). — Ganz reinen Aether, durch die Anwendung von Chlorcalcium, darzustellen, lehrte Lowitz 1796.

Benennungen.

Der Aether heißt bei Valerius Cordus und den nächstlebenden Chemikern oleum vitrioli dulce, bei Willis oleum oder sulphur vini, bei Fr. Hoffmann, Pott u. A. acidum vitriolicum vinosum; Hoffmann erklärte sich auch mit der Benennung spiritus vini vitriolatus einverstanden. — Die Benennung Aether findet sich schon ziemlich frühe in chemischen

Schriften; nach der älteren Ansicht über das Weltgebäude ist die Atmosphäre von einer noch feineren Flüssigkeit, als die Luft, von dem Aether, umgeben; daher die Bezeichnung Aether für jede sehr durchdringende leichtflüchtige (nach oben strebende) Substanz, namentlich den starken Weingeist. So wird in Cardanus' Opusculis artem medicam exercentibus utilissimis (1559) ein siebenmal rectificirter Weingeist als Aether bezeichnet, und Libavius sagt in seiner Alchymia (1595), man solle den Weingeist rectificiren, donec aetheris purissimi instar pelluceat. Diese Benennung in der jetzt gebräuchlichen Bedeutung zu brauchen, gab zuerst Frobenius (1730) Anlaß, welcher den Aether spiritus aethereus nannte. Schon um 1734 war dafür die kürzere Bezeichnung Aether im Gebrauch, zunächst in Frankreich; oft wurde damals auch die fragliche Substanz als liquor oder aether Frobenii bezeichnet. — Die Bezeichnung Naphtha (welche eigentlich auf Steinöl geht) wurde um dieselbe Zeit auch dem Aether, seiner Leichtentzündlichkeit wegen, beigelegt. Als man noch andere Aetherarten kennen lernte, wurde der mittelst Schwefelsäure dargestellte als Vitriol- oder Schwefeläther oder Vitriol- oder Schwefelnaphtha bezeichnet.

Aether. Benennungen.

Die Einwirkung der Phosphorsäure auf den Weingeist untersuchte schon Scheele; in seiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erschienenen Abhandlung über den Aether sagt er, daß die Phosphorsäure mit Weingeist keinen Aether bilde. Lavoisier bemerkte in seiner zweiten Abhandlung über die Verbindungen der Phosphorsäure (welche in den 1784 publicirten Schriften der Pariser Akademie für 1781 enthalten ist), bei der Destillation der Phosphorsäure mit Alkohol habe er zuweilen einen Aethergeruch wahrgenommen, ohne daß er indeß jemals auf diese Art einen einzigen Tropfen Aether für sich habe darstellen können. Ebenso behauptete Cornette, in den (1785 publicirten) Schriften derselben Akademie für 1782, durch öfteres Abziehen des Alkohols über Phosphorsäure erhalte man einen dem Aether näher kommenden Geist. Westrumb versuchte 1783, Phosphorsäure und Braunstein auf Weingeist einwirken zu lassen, und gab an, eine geistige Flüssigkeit von verändertem Geruche, aber keinen Aether erhalten zu haben. Man glaubte damals allgemein, wenn es gelinge, mit Phosphorsäure einen Aether darzustellen, so müsse dieser Phosphorsäure in sich enthalten, wie man ja damals in jedem Aether einen Gehalt an der Säure, mittelst deren er bereitet worden, annahm; in der That hatte Guyton de

Darstellung des Aethers mittelst anderer Substanzen.

Darstellung des Aethers mittelst anderer Substanzen, als Schwefelsäure.

Morveau in seinen Elemens de chymie (1778) behauptet, bei der Destillation von Phosphorsäure mit Weingeist werde ein Theil der ersteren mitverflüchtigt. Der Apotheker Boudet zu Paris gab 1800 an, das bei der Erhitzung von Phosphorsäure und Weingeist später übergehende Destillat liefere bei der Rectification eine Flüssigkeit, welche sich nicht vollständig mit Wasser mische und ein wahrer Aether sei. Ueberzeugender bewies Boullay 1807, daß sich ein Aether bildet, wenn man Weingeist allmälig zu erhitzter Phosphorsäure treten läßt; er glaubte, unter allen Aetherarten komme der so dargestellte dem Schwefeläther am nächsten, und Fourcroy und Vauquelin, welche von dem Pariser Institute zur Berichterstattung über diesen Gegenstand aufgefordert worden waren, erkannten Boullay's Phosphoräther und den Schwefeläther als identisch. 1811 entdeckte Boullay die Darstellung des Aethers mittelst Arsenikſäure, die mittelst Fluorborongas Desfosses 1821, nachdem schon Gay-Lussac und Thénard in ihren Recherches physico-chimiques (1811) die Möglichkeit dieser Bildung bei der Erkenntniß, daß das Fluorborongas in Berührung mit organischen Materien Wasserstoff und Sauerstoff aus diesen zu Wasser zusammentreten lasse, vorausgesagt hatten. Die Umwandlung des Alkohols in Aether durch Chlorzink entdeckte Masson 1838.

Ehe wir über die früheren Ansichten hinsichtlich der Entstehung und der Constitution des Aethers berichten können, müssen wir noch die Bekanntwerdung einiger anderen Aetherarten betrachten. Früher betrachtete man alle Aether, aus welcher Säure mit Alkohol sie auch dargestellt sein mochten, als analoge Körper; wir müssen deshalb die Ansichten über den eigentlichen Aether und über die zusammengesetzten Aetherarten in dem Folgenden in Einem Zusammenhange besprechen.

Salpeteräther.

Als den ersten Entdecker des Salpeteräthers findet man häufig Raymund Lull genannt, und zum Beweise wird sich auf eine Stelle in seinen Experimentis bezogen, wo er die Vorschrift giebt, gleiche Gewichtstheile calcinirten Vitriol, Salpeter und entwässerten Alaun mit halb so viel calcinirtem Weinstein und Zinnober zu mischen, und mit Weinstein zu destilliren; bei dem Destilliren soll erst schwache, dann allmälig immer stärkere Hitze gegeben werden; das Destillat soll noch einmal über dieselben festen Substanzen abgezogen, und dies Verfahren einigemal wiederholt werden.

Habebis aquam mineralem physicam, meint Lull, sive menstruum foe- Salpeteräther.
tens cum sua forma; haec aqua potestatem habet calcinandi, ac eodem tempore solvendi omnia metalla, cum conservatione formae vegetativae. Von etwas, was Salpeteräther ſein könnte, iſt hier keine Rede. Daß Salpeterſäure ſich mit Weingeiſt heftig erhitzt, wußte zwar Lull, aber den Salpeteräther, der ſich dabei bildet, ließ er weggehen; er ſagt in ſeinem Testamento novissimo, nachdem er die Bereitung der Salpeterſäure gelehrt hat: Divide illam (aquam fortem) in duas partes, unam partem serva pro calcinatione corporum perfectorum, aliam autem partem pondera, et si fuerit lib. j. pone lib. j., vel dimidiam quod sufficiet, aquae vitae summe rectificatae et acutae cum sale tartari vel vini, quod melius est. Et teneas vas in manibus, et non ponas in terra, vel alio loco, donec cessaverit furor. Et est commixtio vegetabilis cum minerali; sigilla cum cera et permitte per diem; postea in B (balneum?) pones per duos dies, et destilla deinde in cinere. Et habebis aquam limpidam et clarificatam, et ponderosam. Mehr als nur die heftige Einwirkung der Salpeterſäure auf Weingeiſt kannte vielleicht Basilius Valentinus, welcher in dem Triumphwagen des Antimonii ſagt: »So man spiritum vini in Scheidewaſſer geußt, ſo geſchicht eine große Entzündung, und will keine Natur die andere leichtlich zum Vertrag annehmen, wer ſie aber in der Distillation uniren, conjugiren und vereinigen kann, nach rechtem philoſophiſchen Gebrauch, der kann in vielen Dingen noch wohl etwas würkliches mit ihnen ausrichten«. Bei den Jatrochemikern kam ein Mittel, welches eine durch Weingeiſt veränderte Salpeterſäure ſein ſollte, in häufigen Gebrauch, als spiritus nitri dulcis oder dulcificatus. Aber bei der Darſtellung deſſelben ließ man immer den Salpeteräther weggehen, und ſuchte den verſüßten Salpetergeiſt aus dem, was nach der Einwirkung beider Flüſſigkeiten bleibt, durch Deſtillation zu gewinnen, oder betrachtete dieſes nach der Miſchung von Salpeterſäure und Weingeiſt und nach der heftigen Einwirkung Zurückbleibende geradezu als verſüßten Salpetergeiſt (das letztere that namentlich N. Lemery in ſeinem Cours de chymie). — Hugens und Papin zeigten in den Philosophical Transactions für 1675, daß bei der Miſchung von Salpeterſäure und Weingeiſt unter der Glocke der Luftpumpe eine elaſtiſche Flüſſigkeit ſich bildet, und Boyle in ſeiner Schrift: The aërial Noctiluca (1680), daß die hierbei ſich entwickelnde Luftart entzündlich iſt. Auf die Bildung einer bei der Miſchung von Salpeterſäure

Salpeteräther. und Weingeist aufschwimmenden Flüssigkeit machte zuerst Kunkel in seiner Epistola contra spiritum vini sine acido (1681) aufmerksam. Diese Entdeckung wurde damals nicht beachtet; die Erscheinung selbst zu beobachten, bot sich auch immer weniger Gelegenheit, da man zu jener Zeit anfing, den salpeteräther haltigen Weingeist durch Destillation von wenig Salpetersäure mit vielem Weingeist darzustellen. Fr. Hoffmann schreibt in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum 1722 vor, auf 1 Theil Säure wenigstens 5 bis 8 Theile Weingeist zu nehmen, während man früher meist gleiche Gewichtstheile beider Substanzen auf einander einwirken ließ. Zunächst machte auf den eigentlichen Salpeteräther Navier, Arzt zu Chalons sur Marne, wieder aufmerksam; er hatte zufällig bei dem Mischen von Salpetersäure und Weingeist einen ätherischen Geruch wahrgenommen, und als er gleiche Volume beider Flüssigkeiten mischte, und das Gefäß sogleich verschloß, schwamm nach 10 Tagen ein ätherisches Oel oben auf. Diese Wahrnehmung theilte er 1742 durch Duhamel der Pariser Akademie mit; die entstehende Flüssigkeit wurde als eine dem Frobenius'schen Aether sehr nahe kommende bezeichnet. Dieselbe Beobachtung veröffentlichte 1746 G. H. Sebastiani in seiner Dissertatio de nitro, ejus relationibus et modo cum ejus acido oleum naphthae parandi, und zwar, wie namentlich von R. A. Vogel in dessen Institutionibus Chemiae (1755) versichert wird, ohne von Navier's Versuche etwas zu wissen. — Der Methode, in einem hohen Gefäße Salpetersäure, Wasser und Weingeist über einander zu schichten, wo sich bei der allmäligen Mischung Salpeteräther bildet, bediente sich Black 1769; nach einem Dr. Fischer, durch welchen diese Darstellungsweise in Deutschland hauptsächlich bekannt wurde, nannte man sie auch oft die Fischer'sche. Der Navier'schen Darstellungsweise näherte sich wieder Tielebein in Schwerin, welcher 1782 als die beste Bereitungsart angab, starke Salpetersäure und Weingeist in der Kälte in einem sogleich zu verschließenden Gefäße zu mischen, und den sich bildenden Aether zu scheiden. Dieser Vorschlag gab zur Veröffentlichung einer Menge von Aufsätzen und zu einer lange dauernden Discussion hinsichtlich der Zweckmäßigkeit desselben Anlaß. — Daß sich der Salpeteräther auch durch vorsichtige Destillation von Salpetersäure und Weingeist darstellen lasse, zeigte zuerst G. M. G. Henkel in seiner Dissertatio de naphtha nitri etiam per ignem elaboranda (1761). Die vielen einzelnen Vorschriften zur Bereitung dieses Präparates können hier nicht alle aufgezählt werden.

Salzäther.

Angaben, welche mit der Bereitung des Chloräthyls in Verbindung stehen, finden sich schon bei Basilius Valentinus. In seiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weisen« schreibt er: »Dieses sag ich euch, da der Geist des gemeinen Saltzes mit dem spiritu des Weines vereinigt, und zum drittenmahl mit ihm übergezogen wird, so wird er süsse und verlieret seine Schärfe«. In dem vierten Buche seines letzten Testamentes, wo er die »Handgriffe« abhandelt, sagt er: »Nimm einen guten spiritum salis, der wohl dephlegmirt und keine Wässerigkeit mehr in sich hat. Dessen Recip. ein Theil, geuß darzu einen halben Theil des besten und aufs höchst gebrachten spiritus vini, der auch keine phlegma noch vegetabilischen Mercurium mehr in sich habe, sondern ein lauter sulphur vini seye, lutir einen Helm auf und zeuchs ziemlich stark mit einander über, daß nichts in fundo bleibe; was übergestiegen ist, nimm und geuß abermahl halb so viel, als es zusammen wiegt, spiritum vini darzu, und zeuchs über, etwas stärker als das erste mahl, wiegs aber und thue es zum dritten mahl, aber allemahl stärker übergezogen, thue es alsdann in einen Kolben wohl verlutirt und putrificiers zusammen einen halben Monat oder so lang bis es alles ganz süß worden, in einem ganz linden balneo, so ist der spiritus salis et vini bereitet und hat seinen schroffen Geschmack verloren, und ist geschickt zu extrahiren.« Auf die Bildung von versüßter Salzsäure bezieht sich auch vielleicht die oben (Seite 299) angeführte Stelle: »So das Gold« u. s. w. Basilius behandelte auch das Antimonchlorid mit Weingeist, giebt aber nichts an über die Veränderung, welche dieser letztere dabei erleidet; in seinem »Triumphwagen des Antimonii« lehrt er Oel aus Antimon (Antimonchlorid) mittelst Sublimat und Spießglanz zu bereiten (vergl. Seite 108 f.), und sagt dann nur: »Rectificir solch Oehl mit dem Geiste des Weins, so ist es fertig und wird blutroth, erstlich aber ist es weiß und gesteht wie Eis oder geronnene Butter«.

Die Versüßung der Salzsäure (Darstellung einer Lösung von Chloräthyl in Weingeist) ist den späteren Chemikern im Allgemeinen wohlbekannt. — Glauber sagt in seinen Furnis novis philosophicis (1648) von der starken Salzsäure, welche er durch Erhitzen des Chlorzinks erhielt (vergl. Theil III, Seite 347): »Wenn man zu einem solchen starken spiritu salis einen dephlegmirten spiritum vini geußt, und eine Zeitlang digerirt, so macht er bei dem spiritu vini eine Scheidung, tödtet sein sal volatile, daß ein liebliches klares oleum vini oben aufschwimmt, welches das geringste

Salzäther. cordiale nicht ist«. Pott (Dissertatio de acido salis vinoso; 1739) wandte, um versüßten Salzgeist zu erhalten, Antimon- oder Arsenchlorid an. Vielen Chemikern mißglückte indeß die Darstellung des Aethylchlorids im isolirten Zustande, so daß Macquer in seinen Elemens de Chymie pratique (1751) bezweifelte, daß jemals eine wahre Salznaphtha dargestellt worden sei. G. F. Rouelle entdeckte 1759, daß bei der Destillation von Zinnchlorid mit Weingeist Wasser aus dem Destillat einen leichten Aether abscheidet; diese Darstellungsmethode wurde durch den Marquis von Courtenveaux bekannt gemacht, der auch zu jener Zeit oft als der Entdecker derselben genannt wurde. Später wurde von noch mehreren Chlormetallen bekannt, daß sie bei der Destillation mit Weingeist Salzäther bilden, aber noch 1763 bezweifelte Wallerius (in seiner Dissertatio de dulcificatione acidorum) die Darstellung wahrer Salznaphtha, ebenso mehrere andere Chemiker (Westrumb bis 1797). — Wie schon der Erfurter Professor Ludolf in seiner »in der Medicin liegenden Chymie« (1749) mit gar keinem, und Baumé in seiner Dissertation sur l'éther mit sehr geringem Erfolg versucht hatten, ließ Woulfe (Philosophical Transactions für 1767) gasförmige Salzsäure auf Weingeist einwirken, und schied aus der überdestillirenden und mit Kalk rectificirten Flüssigkeit Salzäther. Nach dieser Methode das in Rede stehende Präparat sicher zu bereiten, lehrte besonders der Apotheker Basse in Hameln, nach welchem es auch öfter als Basse'scher Salzäther benannt wurde. — Daß sich aus dem Destillat von einer Mischung aus Schwefelsäure und Weingeist mit Kochsalz auf Zusatz von Kalk ein Aether absondere, hatte schon Ludolf am angeführten Orte angezeigt.

Schwerer Salzäther. Das Chloräthyl unterschied man als leichten Salzäther von dem schweren Salzäther oder dem schweren Salzöl, auf dessen Bildung bei der Destillation von Kochsalz, Braunstein, Vitriolöl und Weingeist 1782 Westrumb (in Crell's Neuesten Entdeckungen in der Chemie) und Scheele (in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie) aufmerksam machten.

Essigäther. Den Essigäther entdeckte der Graf von Lauraguais; die Bereitung dieses Präparates wurde 1759 in den Schriften der Pariser Akademie veröffentlicht. Starke (durch Erhitzen von essigsaurem Kupfer erhaltene) Säure bilde bei der Destillation mit Weingeist diesen Aether. Diese Angabe wurde von Einigen bestätigt, von Anderen bestritten; Scheele leugnete 1782 in den Schriften der Stockholmer Akademie, daß Essigsäure für sich mit

Weingeist diesen Aether bilden könne, aber er gab an, derselbe entstehe leicht, wenn man dem Weingeist und der Essigsäure bei der Destillation eine mineralische Säure zusetze, oder ein essigsaures Salz mit einer Mischung von Weingeist und einer Mineralsäure destillire. Daß die Essigsäure schon für sich den Weingeist ätherificiren könne, namentlich bei öfterer Cohobation, zeigte B. Pelletier 1786. Essigäther.

Als der Entdecker des Ameisensäureäthers wird gewöhnlich Arvidson genannt, dessen Dissertatio de acido formicarum 1777 erschien. Er sagt darin, daß bei der Destillation von Ameisensäure mit Weingeist zuerst Weingeist, dann ein in Streifen erscheinender Ameisenäther übergegangen sei; aber er scheint diesen Aether nicht isolirt erhalten zu haben, da er selbst bemerkt, die fragliche Flüssigkeit verdiene vielleicht die Bezeichnung Aether nicht, und da er kein charakteristisches Kennzeichen des Ameisenäthers (daß er z. B. auf dem Wasser schwimme) anführt. Bestimmt erhielt aber diesen Aether W. H. S. Bucholz (1782), welcher ihn aus dem Destillat von concentrirter Ameisensäure mit Weingeist durch Wasser abschied. Ameisenäther.

Savary gab in seiner Dissertatio de sale acetosellae (1773) an, die aus Sauerkleesalz durch Destillation erhaltene saure Flüssigkeit liefere mit Weingeist destillirt eine ätherische Feuchtigkeit, die auf dem Wasser schwimme. Es wurde hiernach die Existenz eines Sauerkleesalzäthers angenommen; was indeß Savary erhalten haben mochte, war offenbar kein Oxaläther. Bergman, dessen Dissertatio de acido sacchari 1776 erschien, berichtet darin, bei der Destillation von (aus Zucker mit Salpetersäure bereiteter) Kleesäure und Weingeist erhalte man ein Destillat, aus welchem sich durch Kalkwasser ein Aether abscheiden lasse. Oxaläther.

Scheele sagte in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 enthalten ist, die Benzoësäure bilde bei der Destillation mit Salzsäure und Weingeist einen Benzoëäther, aber mit Weinsteinsäure, Citronensäure und Bernsteinsäure gelinge es nicht, selbst nicht bei Zusatz einer Mineralsäure, Aether darzustellen. Weinsteinsäureäther hervorzubringen, bemühte sich auch Hermbstädt in demselben Jahre vergebens. Zunächst arbeitete über die mit vegetabilischen Säuren darzustellenden Aetherarten wieder Thénard, welcher 1807 die Existenz des Weinsteinsäure-, Citronensäure- und Aepfelsäureäthers ankündigte, und die Art sie zu bereiten angab. Andere Aetherarten.

Das sind die wichtigsten der früheren Arbeiten, durch welche die Existenz verschiedener Aetherarten nachgewiesen wurde. Ueber die erste Darstellung der vielen anderen Aetherarten, mit welchen später die Chemie bereichert worden ist, ein Register zu geben, scheint mir weniger nöthig. Wenden wir uns jetzt zu der Betrachtung der theoretischen Ansichten, welche man früher über die Constitution des eigentlichen Aethers und der zusammengesetzten Aetherarten hatte.

Ansichten über die Entstehung und die Constitution der Aetherarten. — Frühere Ansichten über die Constitution des Aethers.

Die älteren Angaben über den Aether lassen kaum eine bestimmte Deutung in der Beziehung zu, ob man diese Substanz als nur aus dem Weingeist entstehend oder als einen Körper betrachtet habe, in welchen etwas aus der zu seiner Darstellung angewandten Schwefelsäure mit übergehe. Das Letztere dürfte sich aus den Bezeichnungen schließen lassen, die man dem Aether früher beilegte (oleum vitrioli dulce bei Valerius Cordus um 1540, spiritus vitrioli antepilepticus bei Paracelsus zu derselben Zeit), und aus Libav's Angabe (1595), das Vitriolöl, und nicht der Weingeist, werde bei der Aetherbereitung in ein süßes Oel verwandelt (vergl. Seite 301). Willis (1675) im Gegentheil scheint der Ansicht gewesen zu sein, der Aether sei der eigentliche brennbare (ölige oder schweflige) Bestandtheil des Weingeistes (vergl. Seite 301). Frobenius' marktschreierische Behauptung (1730), der Aether bestehe aus dem reinsten Feuer und dem subtilsten Wasser, fand weiter keine Anhänger. Dagegen gewann bald nach dieser Zeit die Ansicht vielfache Zustimmung, der gewöhnliche Aether sei eine Verbindung des Weingeistes oder eines Bestandtheils desselben mit Schwefelsäure, ähnlich wie die Verbindungen, welche man schon früher, wenn auch nicht im reinen Zustande, als versüßte Salzsäure oder Salpetersäure darstellen gelernt hatte.

Frühere Ansichten über die Constitution der zusammengesetzten Aetherarten.

Schon Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert hatte die versüßte Salpeter- und Salzsäure als Verbindungen dieser Säuren mit Weingeist bezeichnet (vergl. Seite 307 und 309). Im 17. Jahrhundert bestand für diese Präparate die alte Ansicht noch unverändert; N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675) von der Versüßung der Salzsäure: Quand on dulcifie cet esprit (du sel), on le mèle avec de l'esprit de vin qui êtant un soulfre, embarasse les pointes de l'acide et retient une partie de leur mouvement; und von der Versüßung der Sal-

peterſäure: Quand on méle cet esprit acide avec l'esprit de vin, qui est un soulfre fort exalté et fort susceptible du mouvement, le volatile de l'esprit de nitre se lie à ce soulfre et il s'en fait un mélange très capable de s'enflâmer. Frühere Anſichten über die Conſtitution der zuſammengeſetzten Aetherarten. Ebenſo meint Fr. Hoffmann in ſeiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) über die Verſüßung der Salpeterſäure: Rationem processus hanc habet: quia nil nisi oleum tenuissimum, intime solutum cum phlegmate, est spiritus vini rectificatissimus, ideo congreditur et se intime miscet cum spiritu (nitri) hoc corrosivo, et ambo, facta conjunctione, migrant in tertium quoddam mixtum, quod resolutum in spiritu inflammabili transcendit alembicum et spiritum dulcificatum constituit.

Dieſe Anſicht über die Verſüßung der Salpeter- und Salzſäure wurde lange beibehalten, und auf andere neu entdeckte zuſammengeſetzte Aetherarten angewandt; mit ihr in Uebereinſtimmung ſtellte Guyton de Morveau 1782 in ſeinem erſten Verſuch einer Verbeſſerung der chemiſchen Nomenclatur (vergl. Theil II, Seite 416) den Alkohol zu den Baſen, weil er mit Säuren die Aetherarten bilde. Dieſe Anſicht wurde nach 1730 auch auf die Bereitung des Aethers übergetragen; es galt dieſer als eine verſüßte Schwefelſäure, als eine Verbindung von Schwefelſäure mit Weingeiſt oder dem eigentlichen brennbaren Beſtandtheil deſſelben; aber verſchieden waren die Betrachtungsweiſen in der Beziehung, ob einer dieſer Körper, und welcher, in der Miſchung des Aethers vorwalte. In Fr. Hoffmann's Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732) finden ſich dieſe verſchiedenen Betrachtungsweiſen gemiſcht ausgeſprochen. Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung. Aus dem Titel erſieht man ſchon, daß von einer vermeintlichen Verbindung der Vitriolſäure mit Weingeiſt die Rede iſt, aber Hoffmann giebt ſogleich an, jedenfalls liefere der Weingeiſt den in dieſer Verbindung bei weitem vorherrſchenden Beſtandtheil; er ſagt, der Aether könne auch als spiritus vini vitriolatus bezeichnet werden, si a potiori quoad pondus denominatio sumenda est. Weiter meint er über den Aether: Ex mixtione ejus constat, quod confletur ex subtilissima combinatione acidi vitriolici, cum oleaginosa spiritus vini substantia. Quod enim acidum vitrioli, licet sub forma subtilisata, hoc compositum intret, demonstrat odor fragrans et sulphureus, mira paucitas restantis acidi vitriolici, ejusque longe volatilior, quam ante, constitutio; spiritum vinosum indicat inflammabi-

Fr. Hoffmann's Theorie der Aetherbildung.

litas; inde prior spiritus, more communis spiritus vini, obscurius flammat, posterior ob generati magis sulphurei commercium lucidius. — — Facta cum eo (dem Aether) experimenta certiores nos reddunt, quod potissimum vitrioli acidum adeo sit larvatum, ut cum salibus alcalibus fixis et volatilibus absque effervescentia jungatur, nisi sub prima concussione parum, idque non nisi accedente diutina mora iis affricet, propter immutationem et involutionem a particulis pinguibus. Im Verlaufe seiner Untersuchung vertheidigt er die Ansicht, gewiß entstehe der Aether zum größten Theile aus dem Weingeist, wenn er auch etwas Schwefelsäure als wesentlichen Bestandtheil enthalten sollte. Hoffmann giebt hier schon, in Uebereinstimmung mit den Ansichten, die auch Stahl hatte, eine Theorie der Aetherbildung, welche später wieder vorgebracht und längere Zeit angenommen wurde; Weingeist bestehe aus einem ölartigen Körper und Wasser (vergl. Seite 283), die Schwefelsäure ziehe das Wasser an sich, und der ölartige Körper erscheine als Aether im isolirten Zustande. Quod si mentem nostram audire cupias, equidem cum illustr. Stahlio oleum hoc (der Aether) spiritui vini potissimum originem suam debet, dum oleum vitrioli concentratum ex spiritu vinoso aquam attrahit, unde resolutum antea in isto oleum rursus ex parte coagulatur et coit in formam olei: sed firmiter quoque persuasus sum, quod ab omni partium vitriolicarum immixtione non sit penitus immune. In einer Anmerkung dazu bemerkt er noch: Quod oleum hoc (der Aether) ex potiori sui parte potius oleum vini nuncupandum sit, ex eo, ni fallor, liquet, quia spiritus vinosus ex oleo resoluto constat, quod sub hac mixtione denuo concentratur, et in oleo vitrioli nihil inflammabilis unquam demonstrari possit, unde cum oleum hoc totum inflammabile sit, necessario id ex spiritu vinoso ortum suum duxit, quamvis acidi vitriolici non modo superficiariam adhaesionem, sed et subtilisati ejusdem subtiliorem connexionem ex viribus specificis utique lubens agnoscam.

Ich habe Hoffmann's Ansichten hier weitläufiger mitgetheilt, weil sich in ihnen zwei Theorien über den Aether entwickelt und verschmolzen finden, welche nach einander bei den Chemikern angenommen waren; die eine ist, daß der Aether versüßte Vitriolsäure sei oder daß Schwefelsäure als wesentlicher Bestandtheil in seine Mischung eingehe; die andere, daß der Aether größtentheils aus dem Weingeist seinen Ursprung nehme, in der Art,

daß der aus einem ölartigen Körper, dem Aether, und Waſſer beſtehende Weingeiſt bei der Aetherbereitung in ſeine Beſtandtheile zerlegt werde. Mit der erſteren iſt die Erklärung im Einklang, welche Hellot in den Pariſer Memoiren für 1739 über die Bildung des Aethers gab: La portion la plus volatile de l'huile de vitriol se joint au principe inflammable de l'esprit de vin, et de cette union, il en résulte la liqueur éthérée; ou, si l'on veut, ce même principe inflammable volatilise une portion de l'acide vitriolique, et passe tout entier dans le récipient avec cet acide qu'il s'est approprié. Die meiſten Chemiker von 1730 bis 1800 etwa waren derſelben Anſicht; nur wenige behaupteten richtiger, die Schwefelſäure gehe nicht in den Aether über, und dieſer unterſcheide ſich von dem Alkohol nur durch geringeren Waſſergehalt.

Hellot's Theorie der Aetherbildung.

Macquer ſprach ſich zuerſt, in mehreren Schriften um 1750 bis 1780, für dieſe letztere Anſicht aus; ich will ſeine Erklärung der Aetherbildung hier geben, wie er ſie in der Auflage ſeines Dictionnaire de chymie von 1778 darlegte. Weingeiſt unterſcheide ſich dadurch von den eigentlichen Oelen, daß eine größere Menge Waſſer in ſeiner Grundmiſchung enthalten ſei. Um je mehr man ihm von dieſem Waſſer entziehe, um ſo mehr gehen ſeine Eigenſchaften in die eines Oeles über. Unter dem Einfluß der Wärme entziehe die Schwefelſäure dem Weingeiſt Waſſer; es gehe bei der Deſtillation anfangs nur ein waſſerfreier Weingeiſt, ſpäter aber Zerſetzungsproducte des Weingeiſtes über. Werde dem Weingeiſt ein Theil von dem zu ſeiner Grundmiſchung gehörigen Waſſer entzogen, ſo entſtehe Aether, welcher ein Mittelding zwiſchen Weingeiſt und Oel ſei (als ein wahres Oel ihn zu betrachten, wie mehrere Chemiker es gethan hatten, hindere ſeine Auflöslichkeit in Waſſer); entziehe die Schwefelſäure noch mehr von dem zur Grundmiſchung des Weingeiſtes gehörigen Waſſer, ſo entſtehe ein wahres Oel, das Weinöl. Der Aether ſei nichts Anderes als Weingeiſt, welcher durch Schwefelſäure eines Theils des Waſſers ſeiner Miſchung beraubt und dadurch der ölichten Natur näher gebracht worden ſei. Zu jener Zeit (1778) räumte Macquer indeß ein, es ſei nicht ganz unmöglich, daß ein Theil der Vitriolſäure in die Zuſammenſetzung des Aethers übergehe, doch ſei dies nicht erwieſen (früher erklärte er auch die Bildung des Aethers auf die obige Art, ohne die Möglichkeit des Eingehens der Schwefelſäure in die Zuſammenſetzung dieſes Körpers zu berückſichtigen). In Beziehung auf die zuſammengeſetzten Aetherarten ſcheint Macquer, gleich-

Macquer's Theorie der Aetherbildung.

Macquer's Theorie der Aetherbildung.

falls zuerst, Aether, und nicht Weingeist, als mit der Säure verbunden betrachtet zu haben; wo er von dem Salpeteräther handelt, sagt er, es sei wahrscheinlich, daß die Säuren bei der Erzeugung eines Aethers zu gleicher Zeit auf den wässerigen und auf den entzündlichen Bestandtheil des Weingeistes wirken, indem sie den ersteren wegnehmen und mit dem zweiten sich zum Theil verbinden (bei der Bildung der zusammengesetzten Aether), oder indem sie den Gehalt an dem zweiten größer machen (durch Wasserabscheidung), und so etwas Oelartigeres hervorbringen. — Bergman, in den Anmerkungen zu den von ihm (1775) herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's, glaubte, die Bildung des Aethers beruhe auf der Abscheidung von Wasser aus dem Weingeist, aber außerdem auch noch auf der Aufnahme von Phlogiston.

Die Aufstellung dieser Ansichten über die Bildung des eigentlichen Aethers blieb damals ohne Einfluß, weil die Ueberzeugung zu allgemein herrschte, alle Aetherarten entstehen auf gleiche Weise, alle enthalten die bei ihrer Bereitung angewandte Säure als wesentlichen Bestandtheil. Die deutschen Uebersetzer der ersten (1766) und der zweiten (1778 erschienenen) Auflage von Macquer's **Dictionnaire**, Pörner und Leonhardi, erklärten sich übereinstimmend dagegen, daß in dem Schwefeläther keine

Wiegleb's Ansichten.

Schwefelsäure enthalten sei. Wiegleb glaubte (in seinem »Handbuch der Chemie«; 1781), Weingeist sei eine Verbindung eines eigenthümlichen ätherischen Oeles mit Wasser, und Aetherbildung beruhe allgemein auf der Vereinigung des ersteren Bestandtheils mit der angewandten Säure; später (in seinem »deutschen Apothekerbuch«; 1793) erklärte er die Aetherbildung allgemein dahin, der Weingeist werde dabei zersetzt, Wasser ausgeschieden, und der andere brennbarere und ölartigere Bestandtheil verbinde sich mit einem Theil der angewandten Säure zu einem ätherischen Oele. — Unsicher darüber, ob der gewöhnliche Aether Schwefelsäure als wesentlichen Be-

Scheele's Ansichten.

standtheil enthalte, war Scheele; an einer Stelle seiner in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1782 erschienenen Abhandlung über den Aether sagt er, er habe diesen Körper mit einer geistigen Lösung von Aetzkali gemischt und rectificirt, das Destillat mit Salpetersäure behandelt und mit Barytsolution versetzt, und es habe sich Schwerspath gebildet, was zu beweisen scheine, daß die Schwefelsäure in die Zusammensetzung des Aethers eingehe; an einer anderen, bei gut rectificirtem Aether sei die Beimischung von Säure so unbedeutend, daß man nicht mit Sicherheit behaupten könne,

es gebe keinen Aether, der keine Mineralsäure als Bestandtheil enthalte. Aetherbildung.
Den Aether selbst bezeichnete er auch, mit der letzteren Aeußerung in Einklang, als das feine Oel des Weingeistes. — Hermbstädt meinte in Hermbstädt's Ansichten.
seiner »Experimentalchemie« (1791), jeder Aether entstehe, indem eine Säure und Weingeist sich zersetzen; der Sauerstoff der Säure bilde mit einem Theile des Weingeistes Kohlensäure und eine organische Säure, das Radical der Säure mit einem anderen Theile des Weingeistes Aether. Gewöhnlicher Aether müßte hiernach aus Weingeist und Schwefel bestehen; wirklich hatte Hermbstädt auch in seinen »Physikalisch-chymischen Versuchen und Beobachtungen« (1786) behauptet, aus reinem Aether könne man durch Salpetersäure Schwefelsäure darstellen. Göttling glaubte 1797, die Schwefelsäure desoxydire sich bei der Behandlung mit Weingeist, und bilde eine organische Säure, Wasser und schweflige Säure, welche letztere mit den Elementen des Weingeistes sich zu Aether vereinige.

Eine große Anzahl Aethertheorien, die sämmtlich in dieser Art gehalten waren, wurde damals aufgestellt; auf sie alle hier vollständiger einzugehen, wäre nutzlos; nur einiger will ich noch erwähnen, welche zwar leugneten, daß etwas von der Schwefelsäure in die Zusammensetzung des gewöhnlichen Aethers übergehe, die aber sonst ebenso irrig waren wie die eben besprochenen. B. Pelletier betrachtete 1785 den Aether als oxydirten B. Pelletier's Ansichten.
Alkohol; die Schwefelsäure trete Sauerstoff an den Weingeist ab, und werde zu schwefliger Säure und Schwefel; der Alkohol werde durch die Sauerstoffaufnahme ölartiger und zuletzt selbst harzartig. (So glaubte auch Brugnatelli [1798], die Aetherbildung beruhe auf Oxydation des Alkohols; er meinte nämlich, jeder Aether bestehe aus oxydirtem Alkohol und aus Säure, und zwar enthalte der gewöhnliche schweflige, der Salpeteräther salpetrige, der Salzäther Salzsäure.) Fourcroy hingegen meinte in seinen Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794), wahrscheinlich bilde der Sauerstoff der Schwefelsäure mit einem Theile des Wasserstoffs des Weingeistes Wasser, und der Aether unterscheide sich vom Alkohol darin, daß der erstere weniger Wasserstoff enthalte.

Bald darauf ging Fourcroy von dieser Ansicht ab (welche indeß Fourcroy's u. Vauquelin's Theorie der Aetherbildung.
noch später von Dabit, 1800, vertheidigt wurde); in Gemeinschaft mit Vauquelin führte er eine Reihe von Versuchen über die Aetherbildung aus, und beide nahmen eine Theorie dieser Erscheinung an, deren Grundzüge wir in Fr. Hoffmann's und reiner in Macquer's Erklärungen

Fourcroy's u. Vauquelin's Theorie der Aetherbildung.

vorbereitet sahen: daß nämlich die Aethererzeugung wesentlich darauf beruhe, daß die Schwefelsäure aus der Mischung des Alkohols Wasser an sich ziehe. Fourcroy und Vauquelin fanden 1797, daß die Schwefelsäure bei der Aetherbildung nicht verändert werde, und daß mit der Entstehung des Aethers die von Wasser gleichzeitig auftrete. Sie betrachteten den Aether und das Wasser nicht, wie dieses früher geschehen war, als die näheren Bestandtheile des Alkohols, sondern sie glaubten, beide werden erst dadurch gebildet, daß durch die prädisponirende Affinität der Schwefelsäure zu dem Wasser sich Sauerstoff und Wasserstoff aus dem Alkohol zu Wasser vereinigen, und daß der Rest der Bestandtheile des Alkohols, unter Abscheidung von etwas Kohle, den Aether bilde. Daß dem Alkohol Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniß, wie diese Elemente im Wasser enthalten sind, entzogen werden, betrachteten sie als den eigentlichen Vorgang bei der Aetherbildung; als wesentlich sahen sie aber auch die Ausscheidung von etwas Kohle an. Diese Zersetzung des Alkohols findet nach Fourcroy und Vauquelin innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen Statt; die anderen Körper, welche bei der Aetherbereitung sich zeigen können, werden nach ihnen erst bei stärkerer Hitze gebildet. Fourcroy glaubte übrigens zu jener Zeit, alle ätherischen Flüssigkeiten, welche man mittelst der verschiedenen Säuren aus Alkohol darstelle, seien im Wesentlichen identisch.

Fourcroy und Vauquelin's Theorie der Bildung des Schwefeläthers wurde zwar zur Zeit ihrer Aufstellung von vielen Chemikern bestritten, welche sich von der Ansicht nicht lossagen konnten, daß dieser Körper eine Säure des Schwefels enthalten müsse, aber sie gelangte zu allgemeinerer Anerkennung, als V. Rose d. J. 1800 überzeugend nachwies, daß der gewöhnliche Aether weder Schwefel noch eine Säure desselben enthalte,

Saussure's Ansichten über die Aetherbildung.

was Th. von Saussure 1807 bestätigte, und als man den eigentlichen Aether noch mit anderen Substanzen als Schwefelsäure darstellen lernte, (vergl. Seite 305 f.). Saussure schloß damals aus seinen ersten Analysen des Alkohols und des Aethers (vergl. Seite 257 f.), durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol werde aus diesem Körper Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältniß wie im Wasser ausgeschieden, nebst einer bedeutenden Menge von Kohlenstoff ($\frac{1}{3}$ etwa von der im angewandten Alkohol enthaltenen Quantität). Aus seinen späteren richtigeren Analysen (1814; vergl. Seite 260) schloß er, Alkohol und Aether enthalten beide die Elemente von ölbildendem Gas und von Wasser; nach seiner damals ge-

äußerten Meinung sollte die Erzeugung von Aether oder von ölbildendem Gas nur darauf beruhen, ob aus dem Alkohol durch Schwefelsäure weniger oder mehr Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser vereinigt und abgeschieden werden. Er hielt es für wahrscheinlich, daß der ganz absolute Alkohol auf dieselbe Quantität der Elemente des ölbildenden Gases noch einmal so viel von den Elementen des Wassers enthalte, als der Aether, aber er glaubte auch schließen zu müssen, daß der mit Chlorcalcium möglichst entwässerte Alkohol noch nicht ganz absoluter sei. Gay-Lussac corrigirte 1815 Saussure's Analysen nach dem von ihm aufgefundenen Gesetze der einfachen Verbindungsverhältnisse der Gase (vergl. Seite 263), zeigte, daß der mit Chlorcalcium entwässerte Alkohol wirklich auf dieselbe Menge ölbildenden Gases noch einmal so viel Wasser enthält, als der Aether, und gab für die Entstehung des letzteren die Erklärung, es werde dem Alkohol durch die Schwefelsäure die Hälfte des in ihm enthaltenen Wassers entzogen. Daß dieses das Resultat der Umwandlung von Alkohol in Aether ist, wurde seitdem anerkannt; darüber aber, wie die Umwandlung vor sich geht — ob unmittelbar durch Zerfallen von Alkohol in Aether und Wasser oder durch Bildung anderer Verbindungen, welche sich dann wieder zersetzen — wurden, namentlich nach der Entdeckung der Aetherschwefelsäure, sehr verschiedenartige Theorien aufgestellt, welche als der neueren Zeit angehörig hier nicht besprochen werden können.

Saussure's Ansichten über die Aetherbildung.

Gay-Lussac's Erklärung derselben.

Daß die Aetherarten, welche mittelst der verschiedenen Säuren dargestellt werden können, von dem Schwefeläther und unter sich wesentlich verschieden sind, zeigte besonders Thénard 1807. Er betrachtete damals die Aetherarten, in deren Zusammensetzung etwas von der zur Darstellung angewandten Säure eingeht, als Verbindungen, welche die Elemente von Alkohol und von einer Säure in sich enthalten, in welchen aber der Alkohol und die Säure nicht als nähere Bestandtheile vorhanden seien. Boullay behauptete dagegen 1807, Säure und Alkohol seien allerdings in den zusammengesetzten Aetherarten als nähere Bestandtheile enthalten; es seien diese als neutrale Verbindungen zu betrachten, in welchen der Alkohol die Rolle der Base spiele; den Salzäther namentlich betrachtete er als aus Salzsäure und Alkohol bestehend. Die Aetherarten im Allgemeinen zerfallen nach ihm (1811) in zwei Klassen; eine Art von Aether werde durch Säuren (Schwefel-, Phosphor- oder Arsenikſäure) gebildet, ohne daß diese selbst in die Mischung der Aether eingehen, eine andere Klasse von

Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols.

Spätere Ansichten über die rationelle Constitution der Aetherarten und des Alkohols.

Aethern, wie der Essig- und der Salzäther, durch Vereinigung einer Säure mit Alkohol; zu der letzteren gehören auch wohl der Salpeteräther, welcher durch Desoxydation der Salpetersäure mittelst Alkohol und durch Vereinigung der desoxydirten Salpetersäure mit einem anderen Theile Alkohol entstehe. — Die Unrichtigkeit dieser Ansicht wurde zuerst für den Salzäther (das Chloräthyl) dargethan, indem Colin und Robiquet 1816 zeigten, er bestehe nicht aus Alkohol und Salzsäure, sondern lasse sich als aus gleichen Maaßen ölbildenden und salzsauren Gases zusammengesetzt betrachten. Hierauf nahm man, besonders nach Thénard, die Existenz von drei Klassen von Aethern an: Aether, in welchem nichts von der zur Bereitung angewandten Säure enthalten sei; Aether, in welchem Kohlenwasserstoff (ölbildendes Gas) mit einer Säure vereinigt sei; und Aether, in welchem Alkohol mit einer wasserfreien Säure verbunden sei. Die Aether der dritten Art betrachtete Berzelius um 1825, der Ansicht vieler und namentlich der französischen Chemiker entgegen, als bestehend aus gewöhnlichem Aether und wasserhaltigen Säuren. Dumas und Boullay d. J. zeigten 1828, daß in diesen letzteren Aetherarten der Wassergehalt, von welchem zweifelhaft gewesen war, ob er darin mit Aether zu Alkohol oder mit wasserfreier Säure zu Säurehydrat als näherem Bestandtheil verbunden sei, gar nicht darin existire, sondern daß diese Aether der dritten Art die Elemente des gewöhnlichen Aethers und wasserfreier Säure in sich enthalten. Sie bewiesen dies durch Analysen des gewöhnlichen Aethers, des Salpeter-, Essig-, Benzoë- und Oxaläthers. Gay-Lussac hatte schon 1815 Aether und Alkohol als zwei Hydrate des ölbildenden Gases betrachtet, so daß der Alkohol auf dieselbe Menge ölbildendes Gas noch einmal so viel Wasser enthalte als der Aether; Dumas und Boullay betrachteten nun das ölbildende Gas als einen dem Ammoniakgas analogen Körper, welcher mit Sauerstoffsäuren nur dann salzartige Verbindungen (Aether der Sauerstoffsäuren) bilde, wenn Wasser (so viel als nöthig wäre, das ölbildende Gas zu Aether zu machen) in die Zusammensetzung mit eingehe. Berzelius schlug 1832 für den Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases und von dem Atomgewicht, daß Ein Atom desselben mit Einem Atom Wasser vereinigt die Zusammensetzung des Aethers, mit zwei Atomen Wasser vereinigt die des Weingeistes ausdrückt, die Bezeichnung Aetherin vor; für das Wahrscheinlichere hielt er es aber 1833, daß Alkohol und Aether nicht zwei Hydrate desselben Körpers, sondern zwei Oxyde verschiedener Kohlen-

wasserstoffe seien (der Alkohol $C^2H^6 + O$, der Aether $C^4H^{10} + O$). Liebig bestritt 1834 diese Ansicht, und betrachtete den Aether als das Oxyd eines Radicals und den Alkohol als das Hydrat dieses Oxyds; für das hier anzunehmende Radical schlug er die Benennung Aethyl vor; die drei Klassen von Aetherarten, welche man früher angenommen hatte, wurden jetzt bestimmter als Oxyd des Aethyls, Verbindungen des Aethyls mit Salzbildern, und Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerstoffsäuren charakterisirt.

Wir wollen hier noch einige historische Angaben über einige Körper beifügen, welche bei den Versuchen, den Aether darzustellen, beobachtet wurden.

Weinöl.

Sehr verschiedenartige Producte wurden lange unter dem Namen oleum vini, Weinöl, zusammengefaßt; schon vor der Zeit, wo man auf die Erscheinung eines ölartigen Körpers bei der Aetherbereitung achtete, kommt in den chemischen Schriften die Bezeichnung oleum vini vor. In der Alchymia des Libavius (1595) wird damit ein Oel bezeichnet, welches sich während lange (30 bis 60 Tage lang) dauernder Digestion von gutem Wein oben abscheide; in Glauber's Furnis novis philosophicis (1648; vergl. Seite 309) ein Körper, der sich bei der Einwirkung starker Salzsäure auf Weingeist bilde. Nachher findet man den Aether selbst manchmal so bezeichnet, so z. B. in Willis' Pharmaceutice (1675; vergl. Seite 301), und in Fr. Hoffmann's Dissertatio de acido vitrioli vinoso (1732; vergl. Seite 314). Die Schriften der damaligen Zeit lassen übrigens manchmal darüber im Zweifel, ob unter oleum vini der gewöhnliche Aether oder eine der später als Weinöl bezeichneten anderen Substanzen verstanden wurde; gerade in Hoffmann's Schrift ist manchmal von dem Oel die Rede, welches gegen das Ende der Destillation von Weingeist und Schwefelsäure unter Entwicklung schwefliger Dämpfe übergehe, aber es wurde von dem Aether nicht genauer unterschieden. (In dem Vorhergehenden habe ich aus diesen Schriften dasjenige als auf Aether bezüglich mitgetheilt, was in ihnen ausdrücklich als auf einen sehr flüchtigen Körper gehend ausgesprochen wurde.) Diese Verwechselung des Weinöls mit dem Aether war damals so allgemein, daß man später von einigen Substanzen, welche nach früheren Vorschriften oleum vini enthalten sollten, nicht recht wußte, ob

Weinöl. dies Aether oder Weinöl sein solle, und um 1760 wurde deshalb mehrfach vorgeschrieben, die Hoffmann'schen Tropfen so zu bereiten, daß in ätherhaltigem Weingeist etwas Weinöl gelöst werde, damit jedenfalls das rechte oleum vini darin enthalten sei. Doch hatte schon Hellot in seiner Abhandlung über den Aether, welche in den Schriften der Pariser Akademie für 1739 veröffentlicht wurde, den Aether richtig von den bei der Bereitung dieses Körpers später übergehenden ölartigen Flüssigkeiten unterschieden. Esprit acide vineux bedeutet bei ihm den ätherhaltigen Weingeist; welche Producte bei der Destillation des Weingeistes mit Schwefelsäure weiter noch erhalten werden, beschreibt er mit folgenden Worten: Après cet esprit acide vineux, qu'on doit mettre à part, vient une liqueur aqueuse-acide et d'une odeur sulfureuse suffocante, qui n'est plus inflammable par elle même. Elle est accompagnée de vapeurs blanches ondulantes, qui, condensées, donnent une huile, tantôt blanche, quelquefois verte, et le plus souvent jaune, laquelle surnage d'abord la liqueur acide aqueuse, mais qui, accumulée à peu près jusqu'au tiers ou à la moitié de cette liqueur acide, se précipite au fond et ne la surnage plus. Quelques-uns ont nommé cette huile jaune ou verdâtre oleum vitrioli dulce Paracelsi. Elle doit entrer dans la composition de la liqueur anodine minérale de Mr. Frédéric Hoffmann (Weinöl konnte in diesem Arzneimittel enthalten sein, aber ich weiß nicht, daß es hätte darin enthalten sein müssen). Hellot sagt noch, die Menge dieses Oeles lasse sich vermehren, wenn man das Verhältniß der Schwefelsäure gegen den Weingeist größer nehme, oder auch, wenn man der Schwefelsäure und dem Weingeist ein Oel, Oliven- oder Mandelöl z. B., zusetze und dann destillire; je nach dem angewandten Verhältniß von Vitriolöl und Weingeist erhalte man Oel, welches auf dem Wasser schwimme oder darin untergehe. Er bespricht auch, daß dies Oel, wenn es längere Zeit sich unter Wasser befinde, endlich sich an die Oberfläche desselben begebe, wollte aber diese Erscheinung mit der Temperaturveränderung in Zusammenhang bringen. Endlich bemerkte er, als er solches Oel längere Zeit mit Wasser und ätherhaltigem Weingeist zusammen stehen ließ, die Bildung von einer espèce de camphre assez singulière (Weinölkampher oder Aetherin?).

Die Unterscheidung der verschiedenen mit Wasser nicht mischbaren Körper, welche bei der Destillation des Weingeistes und der Schwefelsäure entstehen können, wurde in der nächstfolgenden Zeit ganz vernach-

lässigt. — Tieboöl, welcher 1773 in den Schriften der Haarlemer Societät eine lange Abhandlung über den Aether publicirte, unterschied darin den Aether von dem Weinöl; was er als letzteres bezeichnet, soll dem Wasser einen schwach säuerlichen Geschmack mittheilen, Quecksilber aus seiner salpetersauren Auflösung zu mineralischem Turpith niederschlagen, und mit Weinsteinsalz vermischt aufbrausen und zuletzt vitriolisirten Weinstein (schwefelsaures Kali) bilden; es soll bei längerer Aufbewahrung sich in eine kampherähnliche Masse verwandeln, aber auch höchst flüchtig sein. Auch Bergman wollte in seinen Anmerkungen zu den von ihm 1775 herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's Weinöl und Aether unterschieden wissen. Macquer, in seinem Dictionnaire de chymie, behauptete 1778, die Schwefelsäure entziehe im Anfang ihrer Einwirkung auf Weingeist diesem so viel Wasser, daß er einem Oel ähnlich werde (vergl. Seite 315), später aber so viel, daß ein wirkliches Oel, das süße Vitriolöl (Weinöl) entstehe. Die Mehrzahl der Chemiker nahm aber damals an, das Weinöl sei nur ein mit vieler Schwefelsäure verunreinigter Aether, und man berief sich zur Unterstützung dieser Ansicht namentlich auf eine Angabe Wiegleb's, Weinöl werde durch Rectification über Alkali zu wahrem Aether. Weinöl.

Bestimmt wurde das Weinöl von dem Aether durch Fourcroy und Vauquelin bei ihren Arbeiten über die Entstehung des Aethers (1797) unterschieden. Sie glaubten, bei der Temperatur, wo sich Weinöl bilde, vereinige sich der Aether mit Kohlenstoff; er werde dadurch schwerer, weniger flüchtig und zu Weinöl. Letzteres verhalte sich zum Aether, wie dieser zum Weingeist. Diese Ansicht blieb angenommen, bis Hennel*) 1826 angab, daß das Weinöl Schwefelsäure enthalte und als aus dieser Säure und einem Kohlenwasserstoff bestehend anzusehen sei; der Kohlenwasserstoff könne durch Wasser oder Alkalien abgeschieden werden (wobei sich Aetherschwefelsäure mit diesen Körpern vereinige), und habe dieselbe Zusammensetzung wie das ölbildende Gas; nahe dieselbe Zusammensetzung wie für diesen flüssigen Kohlenwasserstoff fand er für die aus demselben sich absondernden Krystalle, deren (vielleicht schon von Hellot, wie oben angegeben, wahrgenommene) Bildung durch ihn

*) Hennel lebte zu London, wo er während der letzten zwanzig Jahre seines Lebens die chemischen Arbeiten in der Apothecaries-Hall leitete. Er starb 1842, zerschmettert durch die Explosion einer großen Quantität Knallquecksilbers, welche er zum Kriegsbedarf für die ostindische Compagnie bereitet hatte.

Weinöl. bekannt wurde. Dumas und Boullay d. J. analysirten hingegen 1827 Weinöl, und fanden es nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehend, aber in einem anderen Verhältniß, als nach welchem diese Elemente im ölbildenden Gas verbunden sind. Serullas zeigte 1828, daß es zwei verschiedene Arten von Weinöl gebe; ein schwefelsäurehaltiges (dessen Darstellung durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kalke er auch entdeckte) und ein schwefelsäurefreies, welches aus dem ersteren durch die Einwirkung von Wasser oder von Alkalien entstehe und die Zusammensetzung des ölbildenden Gases habe; er fand dieselbe Zusammensetzung für die Krystalle, welche sich aus dem letzteren Weinöl bei längerem Stehen absondern; für das schwefelsäurehaltige Weinöl ermittelte er, daß seine Zusammensetzung die von zwei Atomen Schwefelsäure, von Einem Atom Aether und von Einem Atom des besprochenen Kohlenwasserstoffs mit dem Atomgewicht C^4H^8 (oder die der Aetherschwefelsäure und dieses Kohlenwasserstoffs) in sich schließe. — Was früher allgemein als Weinöl bezeichnet und selbst als identisch mit dem Aether betrachtet worden war, unterschieden also die neueren Untersuchungen in nicht weniger als fünf besondere Körper: Aetherschwefelsaures Aetherol, Aetherol, Aetherin und zwei Kohlenwasserstoffe (insofern nach Liebig's Vermuthungen das bei der Rectification von rohem Aether mit Kalkmilch zurückbleibende Weinöl ein Gemische von zwei Kohlenwasserstoffen ist, welche nicht die Zusammensetzung des ölbildenden Gases haben).

Aetherschwefelsäure. Dabit in Nantes behauptete 1800, der Alkohol werde zu Aether, indem ein Theil des Sauerstoffs der Schwefelsäure einen Theil des Wasserstoffs des Alkohols zu Wasser oxydire (vergl. Seite 317 und weiter unten die Geschichte des Aldehyds); Fourcroy's und Vauquelin's Behauptung, die Schwefelsäure werde bei der Aetherbildung nicht zersetzt, weil sonst schweflige Säure auftreten müsse, sei ungegründet; es bilde sich eine Oxydationsstufe des Schwefels, welche zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure in der Mitte stehe. Fourcroy und Vauquelin erwiderten hierauf, für die Bildung einer solchen Oxydationsstufe des Schwefels gebe Dabit keine Beweise. Diese Beweise suchte der Letztere 1802 beizubringen; er sättigte den verdünnten Rückstand von einer Aetherbereitung mit Kalk oder Baryt, und stellte krystallisirbare Salze dar, in welchen er einen Gehalt an Schwefel nachwies; Salpetersäure verwandelte, unter Entwicklung von Salpetergas, die Salze in schwefelsaure. Dabit glaubte so bewie-

sen zu haben, daß eine niedrigere Oxydationsstufe des Schwefels als die Schwefelsäure existire, welche nicht schweflige Säure sei; er glaubte an die Existenz einer Säure, die später als Unterschwefelsäure wirklich dargestellt wurde; diese Säure glaubte er in den beschriebenen Salzen zu haben; er wußte zwar, daß sie organische Materie enthalten, hielt diese aber nicht für einen wesentlichen Bestandtheil derselben. Aetherschwefelsäure.

Diese Versuche und die Behauptungen, welche Dabit darauf bezüglich der Erklärung der Aetherbildung stützte, widersprachen der damals herrschenden Aethertheorie von Fourcroy und Vauquelin. Sie wurden ignorirt, und blieben unbeachtet; erst 1819 kam dieser Gegenstand wieder zur Sprache. Sertürner veröffentlichte damals, daß (wie er schon 1806 gefunden habe) die Schwefelsäure sich mit Alkohol zu einer Säure verbinden könne, worin der Gehalt an Schwefelsäure nicht durch die gewöhnlichen Reagentien erkennbar sei; dem Alkohol ähnlich verhalten sich andere Stoffe, wie Zucker, Gummi u. s. w., welche eben solche Säuren bilden können, und auch andere Säuren können solche Verbindungen eingehen. Die aus Alkohol sich bildenden zusammengesetzten Säuren der Art nannte er Weinsäuren, die daraus mit Schwefelsäure entstehende Schwefelweinsäure. Er beschrieb das Kalksalz und gab an, die Säure selbst lasse sich aus dem Kalk- oder Barytsalz durch Schwefelsäure darstellen. Uebrigens unterschied Sertürner drei verschiedene Schwefelweinsäuren, von denen die erste bei der Mischung von Alkohol und Schwefelsäure entstehen, die zweite in dem Rückstande von der Aetherbereitung sich finden, und die dritte aus diesem Rückstande bei längerer Einwirkung der Luft sich bilden sollte; daß nur Eine solche Säure existire, zeigte A. Vogel in München 1819, welcher diese Säure und die Salze derselben genauer untersuchte, und die erstere als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit einem schweren ätherischen Oele betrachtete. Vogel machte auch darauf aufmerksam, daß die Säure, welche Dabit für eine intermediäre Substanz zwischen der Schwefelsäure und der schwefligen Säure gehalten hatte, Schwefelweinsäure gewesen sei; Sertürner versicherte darauf 1820, er kenne die Abhandlungen von Dabit nicht. Der Vorwurf, welchen französische Chemiker Sertürner'n machten, Dabit's Abhandlungen gekannt zu haben, ohne dies anzuzeigen (— so äußerte Gay-Lussac 1820, die Versuche Dabit's haben zuerst wieder die Aufmerksamkeit Sertürner's auf sich gezogen, welcher übrigens von ihnen spreche, als habe er sie niemals gekannt —), erscheint ungegründet;

Aetherschwefelsäure.

abgesehen von Sertürner's Versicherung, bot Eimbeck, wo dieser Chemiker damals lebte, schwerlich die Hülfsmittel, etwas aus der französischen Literatur kennen zu lernen, was selbst für die französischen Chemiker bis zu Sertürner's Arbeiten so gut als gar nicht existirte, was so unbekannt für sie war, daß selbst Gay-Lussac in seiner Arbeit über die Unterschwefelsäure (1819) nicht anführte, Dabit habe schon die Existenz einer solchen Verbindung behauptet. — Hinsichtlich der Constitution der Schwefelweinsäure trat Gay-Lussac 1820 der Ansicht Vogel's bei; auch Heeren nahm 1826 an, diese Säure enthalte Unterschwefelsäure, ebenso Dumas und Boullay d. J. 1827, welche sie als eine Verbindung von Unterschwefelsäure mit Weinöl betrachteten. Hennel hielt sie 1826 für eine Verbindung der Schwefelsäure mit einem Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des ölbildenden Gases; Serullas zeigte 1828, daß sie sich als saurer schwefelsaurer Aether und ihre Salze als Verbindungen von gleichen Atomen schwefelsauren Salzes und des hypothetischen Schwefelsäureäthers betrachten lassen.

Aldehyd.

Schon vor längerer Zeit wurden Versuche darüber angestellt, von welchem Einfluß der Zusatz von Braunstein bei der Aetherbereitung sein möge. Scheele sagt in seiner Arbeit über den Braunstein (1774), wenn man diesen Körper mit Salz- oder Vitriolsäure und höchstrectificirtem Weingeist in einer verschlossenen Flasche digerire und dann bei gelinder Wärme destillire, so gehe der Weingeist über, rieche indeß merkwürdiger Weise nach Salpeteräther; in seiner Abhandlung über den Aether (1782) berichtet er aber, wenn man Schwefelsäure, Braunstein und Weingeist destillire, so gehe zuerst ein vortrefflich riechender Aether, gegen das Ende der Operation aber Essigsäure über. Laudet zu Bordeaux gab gleichfalls 1800 an, man erhalte bei diesem Verfahren Aether; ebenso Dabit in Nantes zu derselben Zeit. Derselbe erwähnt indeß des durchdringenderen Geruchs, welchen der mit Zusatz von Braunstein bereitete Aether habe; als er die so erhaltene ätherische Flüssigkeit nochmals mit Schwefelsäure und Braunstein destillirte, ging Essigsäure über. Dabit folgerte aus seinen Versuchen, der Alkohol werde zu Aether nicht dadurch, daß ihm die Elemente des Wassers entzogen werden (was Fourcroy und Vauquelin kurz vorher behauptet hatten), sondern dadurch, daß ein Theil seines Wasserstoffs austrete und zu Wasser oxydirt werde. Er gab sogar den Rath, wenn man Aether bereiten wolle, solle man Braunstein der Aethermischung zusetzen. Fourcroy und Vauque-

lin untersuchten noch 1800, was sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Weingeist bilde; sie fanden, daß eine ätherische Flüssigkeit entstehe, welche aber von dem gewöhnlichen Aether bestimmt verschieden sei; sie mische sich in jedem Verhältniß mit Wasser, habe einen anderen Geruch, welcher dem des Salpeteräthers sich nähere, ein größeres specifisches Gewicht und einen höheren Siedepunkt. »Diese Flüssigkeit,« sagten sie, »gleicht dem gemeinen Schwefeläther in der That in Nichts; es ist eine ganz neue Materie, welche Dabit entdeckt, aber nicht sorgfältig genug untersucht hat, weil er sie sonst nicht mit dem Schwefeläther verwechselt haben würde.« Ueberraschend sind die Ansichten, welche Fourcroy und Vauquelin über die Constitution dieser Flüssigkeit und den Unterschied derselben von dem Alkohol aufstellten: »Bei dieser Operation (der Bereitung des von Dabit entdeckten Körpers) verliert der Alkohol keine Kohle, sondern nur einen Theil Wasserstoff, welcher sich mit dem Sauerstoff des Braunsteins verbindet. — Hieraus ergiebt sich, daß die Flüssigkeit, welche man auf diese Weise erhält, mehr Kohlenstoff und Sauerstoff und weniger Wasserstoff enthält.« Lange Zeit, 35 Jahre, später wurde das wichtigste Product, welches sich bei der Einwirkung von Schwefelsäure und Braunstein auf Alkohol bildet (mit dessen Eigenschaften die Angaben Fourcroy's und Vauquelin's aber zum Theil gar nicht übereinstimmen), als alcohol dehydrogenatus oder Aldehyd bezeichnet. Aldehyd.

Die Untersuchungen über diesen Körper wurden in der nächsten Zeit nach Fourcroy und Vauquelin nicht weiter fortgesetzt. Döbereiner gab 1821 an, bei der Destillation von Alkohol mit (schwefelsäurehaltiger) Chromsäure oder Mangansäure oder mit einer Mischung aus Vitriolöl und Braunstein bilde sich Kohlensäure, Essigsäure und eine ölartige, dem schweren Salzäther analoge, Flüssigkeit, die er als bestehend aus gleichen Volumen ölbildendes Gas und Sauerstoff betrachtete und Sauerstoffäther nannte. Gay-Lussac berichtete in demselben Jahre, man erhalte bei der Destillation von Chromsäure oder von Schwefelsäure und Braunstein mit Weingeist eine Flüssigkeit von eigenthümlichem stechenden Geruch, welche eine Mischung von Alkohol, Aether und Weinöl sei. 1822 unterschied Döbereiner, bei Gelegenheit der Beschreibung eines Apparates zur Darstellung des Sauerstoffäthers, einen schweren und einen leichten Sauerstoffäther, welcher letztere sich bei der Destillation des ersteren entwickle und in Geruch und Geschmack einer Mischung von Essig- und Salpeteräther ähnlich sei. 1823 gab er zur Be-

Aldehyd. stätigung der Eigenthümlichkeit des Sauerstoffäthers an, er sei von Schwefeläther in Geruch und Geschmack und darin verschieden, daß er mit einer weingeistigen Kalilösung ein Harz bilde; zu gleicher Zeit zeigte er an, eine dem Sauerstoffäther analoge Flüssigkeit bilde sich auch bei der Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol.

Gegen die Eigenthümlichkeit des aus Weingeist mit Schwefelsäure und Braunstein gebildeten sogenannten Sauerstoffäthers erklärten sich indessen mehrere Chemiker. Dumas und Boullay d. J. sprachen 1827 aus, unter diesen Umständen oder bei Einwirkung von Chromsäure destillire eine Mischung von Aether und Weinöl über; L. Gmelin hielt es 1829 für wahrscheinlich, daß bei der Destillation von Weingeist mit Braunstein und Vitriolöl sich vorzüglich Schwefeläther, Essigäther, Essigsäure und eine in der Hitze durch Kali verharzbare Materie bilden. Liebig gab 1831 an, daß der Körper, welchen man als Sauerstoffäther bezeichnet habe, Aether, oder schwefelsäurehaltiges Weinöl, oder ein Gemenge von beiden sei; unter den Umständen, wobei sich Sauerstoffäther bilden solle, entstehe aber eine flüchtige, unangenehm riechende, nicht als Sauerstoffäther zu bezeichnende Substanz, welche die Ursache der Bildung eines braunen Harzes bei Einwirkung von Kali sei.

Döbereiner berichtete nun, 1832, der wahre Sauerstoffäther werde durch Einwirkung von Platinschwarz auf Alkohol gebildet; die eigenthümliche Flüssigkeit, welche man da erhalte, sei auch in dem unrectificirten Salpeteräther enthalten, und sie sei der Aether, welcher aus Alkohol mit Chromsäure oder Schwefelsäure und Braunstein entstehe. Liebig analysirte in demselben Jahre die auf erstere Art dargestellte Substanz, und nannte sie Acetal, da ihre Zusammensetzung die von 1 Atom wasserfreier Essigsäure und 3 Atomen Aether in sich schließt. Er zeigte, daß bei der Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Braunstein kein Acetal gebildet wird, sondern daß in dem Destillat eine flüchtige Materie enthalten ist, welche das salpetersaure Silberoxyd reducirt. Die Entdeckung und Isolirung dieser Substanz (des Aldehyds) gelang Liebig 1835; Döbereiner hatte schon 1832 gefunden, sein Sauerstoffäther bilde mit Ammoniak eine krystallisirbare Verbindung; Liebig erkannte diese als eine Verbindung von jener sehr flüchtigen Substanz mit Ammoniak, lehrte die erstere daraus abscheiden und benannte sie, weil sie auf dieselbe Kohlenstoff- und Sauerstoffmenge, wie der Alkohol, weniger Wasserstoff enthält, als Aldehyd (vergl. die vorige Seite).

Holzgeist.

Hinsichtlich der Substanzen, welche man in neuerer Zeit als dem Alkohol analog erkannte, mögen hier nur einige Angaben über den Holzgeist Platz finden.

Schon Boyle bemerkte, daß die bei der Destillation des Holzes übergehende saure Flüssigkeit ein Gemisch aus mehreren Körpern ist. Sein (1661 zuerst erschienener) Chemista scepticus enthält die Beweisführung, daß die trockne Destillation keineswegs die Körper in ihre Elemente zerlege; zur Unterstützung dieser Behauptung führt Boyle an, die bei der trocknen Destillation des Holzes entstehende Flüssigkeit, welche man als das flüchtige, geistige oder mercurialische Element des Holzes bezeichnet hatte, sei keineswegs ein einfacher Körper, sondern sie bestehe aus einer sauren Flüssigkeit und einer indifferenten, welche sich durch Destillation über kohlensauren Kalk trennen lassen. Distillata per se quantitate aliqua buxi, et subacido spiritu lente rectificato, ut eo melius tum ab oleo, tum a phlegmate dispesceretur, convenientem coralliorum pulverisatorum copiam in liquorem hunc rectificatum conjeci, exspectans, ut acida liquoris pars corallia corroderet, iisque sociata tam arcte haereret, ut pars altera liquoris, naturae non acidae, nec apta ad coralliis adhaerendum, sola ascendere permitteretur. Neque me decepit exspectatio. Leniter quippe abstracto a coralliis liquore, spiritus, gravi odore et sapore admodum penetranti instructus, absque omni tamen aciditate, transcendebat, inque diversis qualitatibus non modo ab aceti sed a quodam ejusdem ligni spiritu, quem, acido suo ingrediendi non orbatum, de industria asservaveram, manifeste discrepabat. Das rohe Destillat sei nämlich offenbar sauer, das über kohlensauren Kalk rectificirte aber gegen Basen und gegen Pflanzenfarben neutral. — Späteren englischen Auflagen des angeführten Werkes sind noch divers Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles angehängt, und darin wird auch der Entzündlichkeit des Holzgeistes erwähnt, der hier, im Gegensatz zu dem sauren Essig, auch als adiaphorous spirit (ἀδιάφορος, indifferent) bezeichnet wird.

Alle Nachfolger Boyle's berücksichtigten während langer Zeit diesen indifferenten Spiritus in dem Holzessig gar nicht. Erst 1819 achtete man wieder darauf, daß in dem rohen Holzessig auch eine geistige Flüssigkeit enthalten ist; Colin glaubte damals, es sei Brenzessiggeist darin enthalten. Döbereiner gab 1821 an, bei der Untersuchung von Holzessig Weingeist darin

Holzgeist. gefunden zu haben. Taylor zeigte 1822, daß der geistige Körper, welcher in den Producten der trocknen Destillation des Holzes enthalten ist, dem Weingeist zwar ähnlich, aber doch davon verschieden ist, und daß er namentlich nicht mit Schwefelsäure Aether bildet; er nannte ihn Aether pyrolignicus. Macaire und Marcet d. J. zeigten 1824, daß dieser Körper (der von ihnen als spiritus pyroxylicus bezeichnet wurde) von dem Brenzessiggeist verschieden sei; die Eigenthümlichkeit desselben bestätigten die Untersuchungen von L. Gmelin (1829) und Liebig (1832). Reichenbach erklärte 1833 den Holzgeist für eine Mischung von Mesit (welchen er für identisch mit Brenzessiggeist hielt) und Weingeist. Dumas und Peligot publicirten 1834 ihre Forschungen über den Holzgeist, welche die Analogie zwischen dem von ihnen untersuchten Körper mit dem Weingeist — eine der wichtigsten Analogien, mit deren Kenntniß die organische Chemie je bereichert worden ist — in das klarste Licht setzten. Ihre Resultate hinsichtlich der Zusammensetzung des Holzgeistes stimmten indeß mit denen von Liebig nicht überein, und Berzelius vermuthete 1839, der Holzgeist könne verschiedene Flüssigkeiten enthalten, was spätere Untersuchungen auch bestätigten. — Daß die verschiedenen Theorien über die Constitution des Weingeistes, welche zu jener Zeit discutirt wurden, auch auf den im Holzgeist befindlichen, dem Weingeist analogen, Körper angewandt, und welche rationelle Benennungen in Folge deß dem letzteren beigelegt wurden, ist bekannt.

Organiſche Säuren.

Einleitung.

Die erſte bekannte organiſche Säure war der Eſſig, und lange Zeit wurde jede Säure in organiſchen Subſtanzen als Eſſig bezeichnet. So ſagt ſchon Plinius, wo er von dem Feigen-Milchſaft ſpricht: Fici succus lacteus aceti naturam habet, itaque coaguli modo lac contrahit. Ob Geber in ſeiner Summa perfectionis magisterii Flüſſigkeiten, welche andere organiſche Säuren (Weinſteinſäure, Aepfelſäure und Gerbſäure oder Gallusſäure) enthalten, von dem Eſſig unterſchieden hat, vermag ich nicht zu beſtimmen; er ſagt, wo er de solutionibus handelt: Solutio rei siccae in aqua est reductio, quoniam omnis solutionis perfectio adducitur cum aquis subtilibus et maxime acutis et acribus, faecem nullam habentibus, sicut est acetum distillatum, et uva acerba, et pyra multae acritudinis, et mala granata similiter (dieſe etwa nur durch ein Filter? vergl. Theil II, Seite 26) distillata, et his similia. — Auf einen Gehalt an Eſſig deuten die Namen hin, welche man den kleeſäurehaltigen Pflanzen beilegte (acetosa, acetosella); mit ſcharfem Eſſig verglich man gegen das Ende des 17. Jahrhunderts die Ameiſenſäure, und als man dieſe zuerſt künſtlich darſtellte (1774), hielt man ſie gleichfalls für Eſſigſäure. Erſt in der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts wurden mehrere organiſche Säuren als eigenthümliche erkannt, obwohl ſchon früher einzelne Säuren in ihrer Verbindung mit Alkali, aber nur ihrem Vorkommen nach, als weſentliche Salze der Pflanzen (zuerſt hauptſächlich durch Angelus Sala) unterſchieden worden waren. Doch blieb immer noch die Anſicht herrſchend, es gebe Eine organiſche Säure, welche einfacher ſei als die anderen, und die letzteren ſeien nur als Modificationen der erſteren anzuſehen. Als dieſe einfachſte vegetabiliſche Säure wurde von den letzten Phlogiſtikern die Eſſigſäure be-

Einleitung. trachtet, besonders nach den von Hermbstädt und Westrumb angegebenen Beobachtungen, daß sich die anderen Säuren durch Gährung, oder durch trockne Destillation, oder durch fortgesetzte Behandlung mit Salpetersäure oder Chlor, oder durch Erhitzen mit Braunstein für sich oder mit Vitriolsäure, in wahren Essig verwandeln lassen sollten. Diese Ansicht, daß die Essigsäure die einfachere vegetabilische Säure sei, und einen großen Theil der Mischung vieler anderen organischen Säuren ausmache, trug sich auch in die antiphlogistische Chemie über, unter deren Vertretern sie mehrere Anhänger fand; diese Ansicht schien um so gegründeter zu sein, da erwiesen wurde, daß mehrere Säuren, namentlich durch trockne Destillation erhaltene, welche als eigenthümliche betrachtet worden waren, nur verunreinigte Essigsäure sind. An das Bestehen dieser Ansicht knüpfen sich noch in dem Anfange dieses Jahrhunderts die vielfachen Behauptungen, daß gewisse Säuren nur modificirte Essigsäure seien, wie sie z. B. durch Fourcroy und Vauquelin für die Ameisensäure, die Milchsäure, die Brenzweinsäure, durch Bouillon-Lagrange für die Gallussäure und Aepfelsäure ausgesprochen wurden.

Essigsäure. Den Alten war bereits der Essig bekannt; in den Schriften des alten Testaments wird desselben erwähnt. Angeführt wurde schon im III. Theile, Seite 8, daß bei den Alten sich der Begriff und die Benennung von Säure im Allgemeinen von dem Essig ableiteten, und daß den Israeliten bereits bekannt war, wie der Essig mit gewissen Substanzen Effervescenz hervorbringen kann. Daß den Alten die Eigenschaft des Essigs, Milch zum Gerinnen zu bringen, bekannt war, wurde in dem zunächst Vorhergehenden erwähnt. Dioskorides und Plinius theilen Vieles über die arzneilichen Wirkungen des Essigs mit, Ersterer Nichts, Letzterer wenig über seine chemischen Eigenschaften (nur, daß der Essig viele Kraft habe, zu zertheilen, und mit [kalkiger] Erde aufbrause: Aceto summa vis est in refrigerando, non tamen minor in discutiendo; ita fit ut infusum terrae spumet). Am zuerst angeführten Orte wurde auch schon von den übertriebenen Meinungen gesprochen, welche die Alten über die auflösende Kraft des Essigs auf Felsen hatten.

Der Essig der Alten war roher Weinessig; ihn im reineren Zustande

als deſtillirten Eſſig zu erhalten, gelang erſt den Alchemiſten. Geber, im 8. Jahrhundert, lehrt die Reinigung des Eſſigs auf dieſe Art in ſeiner Schrift de investigatione magisterii. Er ſagt: Aceti acerrimi, cujuscunque genera, subtiliantur et depurantur, et illorum virtus sive effectus per distillationem melioratur; nach ihm können durch die Deſtillation die überſchüſſige Feuchtigkeit und die erdigen Verunreinigungen abgeſchieden werden. Auch Alzaharavius oder Albucaſes, um 1100, ſchrieb dieſe Reinigung des Eſſigs vor; ſeine Schrift Servitor enthält eine Vorſchrift albificandi acetum, wie ſich die lateiniſche Ueberſetzung ausdrückt; es wird der Rath gegeben, bei ſchwachem Feuer zu deſtilliren, weil ſonſt das Deſtillat nicht weiß ausfalle. Baſilius Valentinus, im 15. Jahrhundert, wußte, daß bei der Deſtillation des Eſſigs im Anfang ſchwächere, ſpäter ſtärkere Säure übergeht, und er ſtellte das Verhalten des Eſſigs in dieſer Beziehung dem des Weingeiſtes gegenüber; in ſeinem Tractat »vom großen Stein der uralten Weiſen« ſagt er: »In ſeiner« (des Weingeiſtes) »Diſtillation gehet der Geiſt am erſten, und die Phlegma zuletzt; ſobald er aber durch langwierige Wärme zu Eſſig gemacht wird, iſt ſein Geiſt nicht mehr ſo flüchtig wie zuvor, denn in Diſtillirung des Eſſigs gehet das Waſſer oder aquosität am erſten, und der spiritus am letzten«. Wahrſcheinlich kannte auch Baſilius ſchon die ſtärkere, aber unreine Säure, welche durch Deſtillation von Grünſpan erhalten wird, und die er als oleum vitrioli bezeichnet, wie auch der kryſtalliſirte Grünſpan bei ihm ein Vitriol genannt wird; er ſagt in ſeinem Tractat von den natürlichen und übernatürlichen Dingen«: »Nimm das rechte oleum vitrioli, ſo aus dem Vitriol des Grünſpans gemacht«. (Umgekehrt heißt auch bei den Alchemiſten das Vitriolöl manchmal der philoſophiſche Eſſig.) Auf dieſe Gewinnung von ſtarkem Eſſig machte ſpäter wieder Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666) aufmerkſam, welcher das ſo erhaltene Präparat für van Helmont's Alkaheſt (vergl. Theil II, Seite 241 ff.) hielt. Es wurde als spiritus Veneris (esprit de Vénus in N. Lemery's Cours de chymie, 1675), Kupferſpiritus, acetum radicatum oder radicale (acetum radicatum kommt ſchon in Libavius' Alchymia, 1595, vor, bedeutet aber hier, und noch bei ſpäteren Schriftſtellern, den Körper, welcher aus dem Rückſtande von der Deſtillation des rohen Eſſigs durch ſtarke Hitze auszutreiben ſei), Radicaleſſig bezeichnet. Beſſere Methoden, ſtarken Eſſig darzuſtellen, lehrte Stahl, und zwar in ſeinen Observationibus chymico-physico-medicis

Eſſigſäure. Methoden, ſie reiner darzuſtellen.

Essigsäure. Methoden, sie reiner darzustellen.

(1697), schwachen Essig gefrieren zu lassen und die flüssig bleibende stärkere Säure von dem Eis zu trennen, und in seinem Specimen Becherianum (1702), Alkali mit Essig zu neutralisiren, abzudampfen, und mit Schwefelsäure zu destilliren (acetum, si sale alcali saturetur, aquositatis bona pars potior leniter exhalare permittatur, tandem spiritus aut oleum vitrioli instilletur, regeneratur acetum, fortificatum seu concentratum); die letztere Vorschrift gab er auch in seiner »ausführlichen Betrachtung von den Salzen« (1723), und er fügte hier hinzu, man könne so auch aus dem Bleizucker durch Vitriolöl die Essigsäure scheiden. Er erwähnte hier auch der Entzündbarkeit des durch starke Hitze aus den Grünspankrystallen ausgetriebenen Essigs. (Früher war immer behauptet worden, der Essig unterscheide sich von dem Weingeist durch seine Unentzündlichkeit; nur Vigani hatte in seiner Medulla Chemiae [1658] angegeben, die bei der Destillation von Essig zuerst übergehende Flüssigkeit sei brennbar, in Beziehung auf welche Angabe Boerhave in seinen Elementis Chemiae, 1732, zeigte, daß diese Erscheinung nur bei ganz frischem, nicht ausgegohrenem Essig statthabe, sofern dieser noch etwas Weingeist enthalte.) Auf dasselbe machte der Graf von Lauraguais 1759 aufmerksam, und fand außerdem, daß der recht concentrirte Kupferspiritus krystallisiren könne, was der Marquis von Courtenvaux 1768 bestätigte. Durande, welcher an der Bearbeitung des von Morveau 1777 herausgegebenen Lehrbuchs der Chemie (vergl. Theil I, Seite 323 ff.) Theil hatte, wollte darin den festen Essig als vinaigre glacial bezeichnet haben; davon stammt die jetzt noch immer gebräuchliche Benennung Eisessig. Westendorf schlug in seiner Dissertatio de optima acetum concentratum — — conficiendi ratione (1772) vor, die Essigsäure an Natron, statt des von Stahl angewandten Kali's, zu binden und mit Schwefelsäure auszutreiben; der so dargestellte starke Essig wurde oft als Westendorf'scher bezeichnet. Lowitz entdeckte endlich 1789, daß wässerige, aber reine, Essigsäure, wiederholt über Kohlenpulver abgezogen, so stark wird, daß sie in der Kälte krystallisirt (er nannte sie dann eisartige Essigsäure), und theilte sein Verfahren 1790 umständlicher mit; er bemerkte noch, daß auch die reinste Essigsäure entzündlich sei.

Entstehung bei der trocknen Destillation organischer Substanzen.

Ich weiß nicht anzugeben, wann man zuerst auf die bei der trocknen Destillation von vegetabilischen Substanzen sich bildende Säure geachtet hat. Glauber spricht davon in seinen Furnis novis philosophicis (1648), aber in einer Weise, die glauben machen muß, der Holzessig sei schon

früher bekannt geweſen. In der angeführten Schrift lehrt Glauber, »wie man ſauren Spiritum oder Acetum von allen vegetabiliſchen Dingen machen ſoll«. In einen Apparat, der zugleich Ofen und Deſtillirblaſe iſt, ſoll man glühende Kohlen werfen, und darauf Holz; »indem das Holtz verbrennet, ſo gehet ſein spiritus acidus davon, wird in den Recipienten condensirt, und in dem untergeſetzten Geſchirre aufgefangen; welcher an Geſchmack nicht viel anders iſt, als ein gemeiner Eſſig, darumb er auch Acetum Lignorum gennand wird«. Namentlich zu chemiſchen Arbeiten ſei er, nach der Rectification, eben ſo gut, als ein Acetum Vini. — Boyle ſagt in ſeinem Chemista scepticus (1661), Holz gebe bei der trocknen Deſtillation oleum, spiritum, acetum, aquam et carbones. Boerhave ſagt in ſeinen Elementis Chemiae (1732), acida acetosa entſtehen durch Einwirkung der Hitze auf vegetabiliſche Subſtanzen. — Dieſe Ausſagen, daß die ſo erhaltene Säure identiſch mit dem Eſſig ſei, können auf richtiger Erkenntniß beruhen; ſie können aber auch darin ihren Grund haben, daß man früher jede organiſche Säure mit dem Eſſig verwechſelte (vergl. Seite 331). Später wenigſtens, als man die verſchiedenen organiſchen Säuren genauer unterſuchte, unterſchied man auch die Holzſäure von der Eſſigſäure, namentlich nach den Verſuchen, welche Göttling 1779 mit der erſteren angeſtellt hatte; in Lavoiſier's Traité élémentaire de chimie (1789), in Fourcroy's Elémens d'histoire naturelle et de chimie (1794) und den anderen Lehrbüchern der damaligen Zeit wurde das acide pyro-ligneux als eine eigenthümliche Säure betrachtet. Fourcroy und Vauquelin zeigten 1800, daß ſowohl die Holzſäure, als auch die brenzliche Schleimſäure oder brandige Zuckerſäure (wie das ſaure Deſtillations-Product von Zucker, Gummi, Honig, Stärkemehl u. ſ. w. benannt und als eigenthümliche Säure unterſchieden worden war) nur mit brenzlichem Oel verunreinigte Eſſigſäure ſei. — Daß die bei der trocknen Deſtillation thieriſcher Subſtanzen entſtehende Säure (welche Berthollet 1798 für eine eigenthümliche gehalten, und acide zoonique genannt hatte) nur Eſſigſäure ſei, die mit einer thieriſchen Materie vermiſcht ſei, zeigte Thénard 1802.

Eſſigſäure. Entſtehung bei der trocknen Deſtillation organiſcher Subſtanzen.

Die früheren Anſichten über die Bildung der Eſſigſäure ſind ziemlich unklar; doch ſtimmen ſie meiſtens darin unter ſich überein, daß man annahm, es trete einer geiſtigen Flüſſigkeit bei ihrer Umwandlung in Eſſig gar Nichts zu, dieſe Veränderung beruhe lediglich auf einer Umſetzung der Beſtandtheile der Flüſſigkeit, nicht aber auf Verbindung mit einem anderen

Bildung und Conſtitution.

Eſſigſäure. Bildung und Conſtitution.

Körper. So ſagt Baſilius Valentinus in ſeinem Tractat »von dem großen Stein der uralten Weiſen« über dieſe Veränderung: »Obwohl eben die Materia vor Augen, ſo zuvor in dem Gefäß geweſen, ſo hat es doch viel ein ander Eigenſchaft überkommen, dieweil es nicht mehr Wein, ſondern durch die Putrefaction und Fäulung der ſtetigen Wärme transmutirt und zu Eſſig worden«. Nachher nahm man an, der Weingeiſt werde durch Aufnahme ſalziger Partikeln (namentlich des Weinſteins) zu Eſſig. Becher meint in ſeiner Physica subterranea (1669), der Eſſig unterſcheide ſich dadurch von dem Weingeiſt, daß der erſtere mehr ſalziges (ſaures), der letztere mehr ſchwefliges (brennbares) Element in ſich enthalte; aciditas vini oritur, cum partes sulphureae rarefiunt, fermentant, et subtiliores salinas partes secum avehunt, miscent, et rarefaciunt, cum deinde accedente ulteriori calore reliquae salinae partes quoque rarefiunt, acetum producitur. — Acetum gravior fit (als der Weingeiſt) ob admixtas, excitatas et praedominantes partes salinas, quae sulphureo spiritui adhaerent, eumque tamquam subtilem saponem, aut alcali, faciunt. Der Weingeiſt gehe in die Zuſammenſetzung des Eſſigs mit ein, und Diejenigen ſeien im Irrthum, welche den Wein kochen, damit der Geiſt verfliege und der Rückſtand um ſo ſchneller ſauer werde; nam cum acetum mixtum sit, quod non tantum ex salinis, sed etiam ex sulphureis partibus constat, male fit, si potiores aceti partes arceantur. Der Eſſig bilde ſich auch, ohne daß Weingeiſt entweiche, und zwar werde der Wein ſelbſt in einem hermetiſch verſchloſſenen Glasgefäß zu ſtarkem Eſſig, wenn auch nur langſam; nam cum extrinseco calore interna corpuscula salina rarefieri, ac partes sulphureas circumdare, imo vincere debeant, longius tempus requiritur. — N. Lemery glaubte wirklich in ſeinem Cours de Chymie (1675), mit der Bildung des Eſſigs ſei eine theilweiſe Verflüchtigung des Weingeiſtes weſentlich verbunden, ſtimmte aber im Uebrigen mit Becher überein. Les vins deviennent aigres par la dissolution qui se fait de leur tartre dans une seconde fermentation; cette dissolution se fait ordinairement quand le vin commence à vieillir; il se fait quelque dissipation des esprits les plus subtils, car le tartre s'introduisant à leur place, il fixe et il embarasse le reste des esprits qui sont restez dans le vin, en sorte qu'ils ne font plus aucune action. Cette fixation fait que le vin aigrissant diminue fort peu en quantité; et il ne se trouve que bien peu de tartre dans les barils où l'ón a fait le vinaigre. Spä-

ter ſagt er noch einmal, daß l'acide du vinaigre consiste dans un sel essentiel ou tartareux. — Stahl meint an einer Stelle ſeiner Zymotechnia (1697), wie Becher, die Eſſigſäure ſei eine innige Vereinigung von Säure und Weingeiſt, und der letztere ſei in dem Eſſig enthalten (vergl. unten bei Aceton); an einer anderen ſagt er, es werde wohl bei der Eſſiggährung ein großer Theil des Weingeiſtes entmiſcht, und dieſer trage zur Bildung der Eſſighefe bei. Mit dieſen Erklärungen beruhigte man ſich längere Zeit; Macquer meinte 1778 in ſeinem Dictionnaire de chymie, man könne ſich zwar über den Vorgang bei der Eſſiggährung keinen deutlichen Begriff machen, aber es ſcheine, als ob dabei eine innige Verbindung der ſauren Theile des Weins mit den brennbaren vor ſich gehe. Eſſigſäure. Bildung und Conſtitution.

Als man die Gasarten genauer ſtudirte und fand, daß die gewöhnliche Salzſäure, die Flußſäure und andere aus Waſſer und einem abſorbirten Gas beſtehen, glaubte man, dies ſei auch bei dem Eſſig der Fall. Prieſtley behauptete in ſeinen Experiments and Observations on different Kinds of air (1775), in dem Eſſig ſei ein vegetable acid air enthalten, nahm aber dieſe Angabe in ſeinen Experiments and Observations relating to various Branches of natural Philosophy (1779) wieder zurück.

Daß die Eſſigſäure aus dem Weingeiſte durch Sauerſtoffaufnahme entſtehe, behauptete zuerſt Lavoiſier in ſeiner Abhandlung über die Zerlegung des Waſſers durch vegetabiliſche und organiſche Subſtanzen, welche in den 1788 publicirten Abhandlungen der Pariſer Akademie für 1786 enthalten iſt. In dem Traité élémentaire (1789) ſagt er, es folge dies daraus, daß der Wein nur unter Einwirkung der Luft zu Eſſig werde, daß ſich dabei das Luftvolum verringere, und daß man Wein in Eſſig verwandeln könne, indem man ihn auf andere Weiſe oxydire. — Wo er in dieſer Schrift über die Weingährung handelt, betrachtet er die Zuſammenſetzung der waſſerfreien Eſſigſäure als bekannt und ſtützt darauf eine Rechnung (ſeine Angabe iſt, auf Procente berechnet: 25,0 Kohlenſtoff, 6,3 Waſſerſtoff, 68,7 Sauerſtoff); wo er von der Eſſiggährung handelt, ſagt er, das Verhältniß der Elemente in der Eſſigſäure ſei noch nicht bekannt. — Der Sauerſtoffgehalt der Eſſigſäure war indeß von Lavoiſier und ſeinen Anhängern ſchon früher, der Analogie nach, vermuthet worden, und es behauptete Berthollet 1786 (in den Pariſer Memoiren für 1783), der (aus Grünſpan durch Deſtillation erhaltene) Radicaleſſig ſei ſauerſtoffreicher, als der gewöhnliche Eſſig. In Folge deſſen unterſchieden die franzöſiſchen Che-

Essigsäure. Bildung und Constitution.

miker bei Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1789) acide aceteux und acide acetique, und obgleich Lavoisier in seinem Traité (1789) ausdrücklich sagte, es müsse dies erst noch durch entscheidendere Versuche bewiesen werden, nahmen doch Viele diese Verschiedenheit, eine essichte und eine Essigsäure, an. Adet zeigte 1798, daß dieser Unterschied nicht gegründet sei; Chaptal wollte ihn hingegen beibehalten haben, und behauptete, die Essigsäure enthalte weniger Kohlenstoff als die essichte Säure. Dabit vertheidigte noch 1801 die Ansicht, der Sauerstoffgehalt sei in der ersteren Säure größer, als in der letzteren. Trommsdorff erklärte sich 1799 dafür, daß beide Säuren als identisch anzusehen seien; definitiv wurde dieser Gegenstand durch Darracq's Versuche (1802) entschieden, und Bertholle t selbst meinte 1803 in seiner Statique chimique, die Behauptung, neben der Essigsäure existire noch eine, die sich dazu verhalte wie schweflige oder phosphorige Säure zur Schwefel- oder Phosphorsäure, sei une exubérance d'une théorie féconde et nouvelle gewesen.

Proust behauptete 1803, in die Zusammensetzung der Essigsäure gehe auch Stickstoff mit ein, was durch Trommsdorff 1805 widerlegt wurde. — Die quantitative Zusammensetzung dieser Säure wurde zuerst durch Berzelius 1814 richtig bestimmt; zu derselben Zeit wurde die des Alkohols durch Th. v. Saussure ermittelt, und damit waren die nöthigen Vorkenntnisse zur Erklärung, wie der letztere in die erstere verwandelt wird, erlangt. — Lavoisier's Nachfolger hatten meist angenommen, der Alkohol bilde durch Oxydation neben der Essigsäure auch Kohlensäure, und Saussure hatte 1804 behauptet, die erzeugte Kohlensäure betrage dem Raume nach ebenso viel, als Sauerstoffgas bei der Umwandlung absorbirt werde. Zu einer besseren Einsicht leiteten vorzüglich die Wahrnehmungen über die Einwirkung des Platinschwarzes auf Alkohol (vergl. Seite 226). Döbereiner fand 1822, daß sich hierbei nur Essigsäure und Wasser, und keine Kohlensäure, bilden; er ermittelte die Quantität des zur Essigbildung nöthigen Sauerstoffs und gab für die Entstehung des Essigs aus Weingeist die noch jetzt als richtig anerkannte Erklärung. Der Erkenntniß, daß die Essigbildung eine Art Verbrennungsproceß des Alkohols sei, folgte die rationelle Begründung der Schnelleſſigfabrication sogleich nach.

Die Eigenschaft des Essigs, Metalle anzugreifen, war den Alten wohlbekannt; an dem Golde schätzte man vorzüglich, daß es vom Essig nicht verändert werde (vergl. Seite 205). So waren die essigsauren Salze die

erſten künſtlich dargeſtellten Salze; zu der Betrachtung der früheren Kenntniſſe über dieſelben wollen wir uns jetzt wenden.

Sehr frühe wurde bereits das eſſigſaure Kupferoxyd bereitet; Theophraſt (um 300 vor Chr.) ſpricht davon in ſeiner Schrift περὶ λίθων (über Mineralien). Nachdem er die Bereitung des Bleiweißes beſchrieben hat (vergl. Seite 135), ſagt er, auf ähnliche Weiſe entſtehe auch der Grünſpan (ἰός); Kupfer werde über Weintreſtern (ὑπὲρ τρυγός, welches Wort auf jeden Abfall von der Weinbereitung, Treſtern, Hefen und Weinſtein bezogen wurde) gelegt, und was ſich daran anſetze, abgeſchabt. Dioskorides ſagt, Grünſpan (geſchabter Grünſpan, ἰὸς ξυστός, wie er ihn nennt) entſtehe, indem man ein kupfernes Gefäß oder eine Kupferplatte über ſtarkem Eſſig aufhänge, oder indem man Kupfer über ſaure Treſtern (στέμφυλα ὀξίζοντα) ſchichte, oder den Abfall von der Bearbeitung des Kupfers mit Eſſig benetze. Häufig wurde indeß damals der Grünſpan mit anderen Kupferverbindungen verwechſelt; ſo ſagt Dioskorides, zwei Arten von Grünſpan entſtehen in den cypriſchen Kupferbergwerken, eine, welche auf dem Erz ausblühe, und eine, welche im Sommer aus einer Grube ausfließe. Ebenſo heißt bei ihm auch ein grünes Kupferpräparat, welches durch Reiben von Urin in einem kupfernen Mörſer bereitet wurde, ἰός (vergl. Seite 167). Plinius theilt über den Grünſpan faſt daſſelbe, wie Dioskorides, mit. Wie die Alten die Verfälſchungen dieſes Präparates, — Bimsſtein oder Eiſenvitriol — erkannten, habe ich ſchon im II. Theile, Seite 51, beſprochen. Eſſigſaures Kupferoxyd.

Ich habe bereits Seite 169 der Unſicherheit erwähnt, welche hinſichtlich der Bedeutung des Wortes cuperosa in den Ueberſetzungen von Geber's Schriften ſtattfindet. In ſpäterer Zeit ging dieſes Wort (namentlich couperose in der franzöſiſchen Sprache) auf Kupfervitriol und ſelbſt auf Vitriol ganz im Allgemeinen; es iſt indeß möglich, daß der von Geber gebrauchte Ausdruck, welchen die Ueberſetzer durch cuperosa wiedergaben, eigentlich Grünſpan bedeutete. In dieſem Falle wäre wohl Geber als der Entdecker des kryſtalliſirten eſſigſauren Kupfers zu betrachten; in ſeiner Schrift de investigatione magisterii heißt es: De cuperosae praeparatione: cuperosa dissolvenda est in aceto distillato, clarificanda per filtrum, et congelanda, et sic est munda. — Wahrſcheinlich kannte auch Baſilius Valentinus den kryſtalliſirten Grünſpan; die Stellen, welche

essigsaures Kupferoxyd.

darüber zu handeln scheinen, sind indeß dadurch undeutlich, daß Basilius bestimmt manchmal unter Essig Schwefelsäure versteht (vergl. Seite 333); wo er mitunter Auflösung des Kupfers in Essig, Calciniren des entstehenden Vitriols an der Luft, Austreiben der Säure durch starke Hitze, Auflösen von Eisen in der so erhaltenen Säure, Calciniren und Destilliren des gebildeten Eisenvitriols und Bereitung einer starken Säure, von welcher man im Wasserbad das Phlegma abziehen könne (vergl. Seite 303 des III. Theils), vorschreibt, muß er nothwendig unter Essig Schwefelsäure verstanden haben, denn nur auf diese Säure paßt, was er angiebt. Unter den vielen Vorschriften, Grünspan in Essig zu lösen und zu einem Vitriol (einem krystallisirten Metallsalz) zu machen, mögen indeß auch manche auf wirklichen Essig Bezug nehmen. Die Bereitung des krystallisirten essigsauren Kupfers ist den späteren Chemikern bekannt; in der 1789 aufgestellten antiphlogistischen Nomenclatur wurde es von dem gemeinen Grünspan als acétite de cuivre cristallisé vom acétite de cuivre avec excès d'oxide de cuivre unterschieden.

Für den Körper, welcher bei den Griechen *ἰός* bei den Römern aerugo hieß, kommen im Deutschen die Bezeichnungen Grünspan und Spangrün schon im 15. Jahrhundert vor. Schon zu jener Zeit war die Ansicht herrschend, diese Bezeichnung bedeute eigentlich Spanischgrün (aerugo, Grünspan oder Spanschgrün, quod primo ab Hispanis ad Germanos sit allata, erklärt Agricola); Andere erklären das Wort so, daß es eigentlich Kupferspan-Grün (von der Anwendung von Kupferspänen zu seiner Bereitung) bedeuten solle.

Essigsaures Zinkoxyd und Eisenoxyd.

Geber scheint bereits essigsaures Zinkoxyd gekannt zu haben; Tutia calcinatur, et resolvitur in aceto distillato, et sic est praeparata, sagt er in der Schrift de investigatione magisterii. Ebendaselbst ist von dem essigsauren Eisenoxyd die Rede: Crocus ferri dissolvendus est in aceto distillato, et est clarificandus, et haec aqua rubicunda, crocea congelata, dat tibi crocum aptum, et est factum.

Essigsaures Kali.

Essigsaures Kali in Auflösung war, nach Plinius, schon bei den Alten als Arzneimittel gebräuchlich, freilich nur im unreinen Zustande, wie es durch Auflösen von Asche in Essig erhalten wurde. Raymund Lull erhielt dieses Salz schon im festen Zustande, als er Holzasche mit Essig

auszog und abdampfte (vergl. Seite 6), ohne indeß die Eigenthümlichkeit deſſelben zu beachten. Philipp Müller, ein Arzt zu Freiburg im Breisgau, deſſen Miracula et mysteria chymico-medica 1610 zuerſt veröffentlicht wurden, erwähnt darin des trocknen Salzes zuerſt unter dem Namen terra foliata. — Die Eſſigſäure und die Weinſteinſäure wurden damals nicht für verſchieden gehalten, und deshalb (auch mit Beziehung darauf, daß das eſſigſaure Kali meiſt aus calcinirtem Weinſtein dargeſtellt wurde) erhielt das Kaliſalz der erſteren Säure die Benennungen tartarus vini oder tartarus regeneratus (ſo in Tachenius' Hippocrates chymicus, 1666, und noch in Boerhave's Elementis chemiae, 1732), arcanum tartari u. a. Eſſigſaures Kali.

Das eſſigſaure Ammoniak wurde im Anfange des 17. Jahrhunderts als Arzneimittel bekannt, wo es Raymund Minderer, ein aus Augsburg gebürtiger und 1621 verſtorbener Arzt, beſonders empfahl, nach welchem es auch als spiritus oder liquor ophthalmicus Mindereri bezeichnet wurde. Daß dieſes Arzneimittel aus Eſſigſäure und flüchtigem Laugenſalz beſtehe, zeigte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus 1666. Oft wurde während der vorigen Jahrhunderte dieſes Präparat auch als sal ammoniacum liquidum oder flüſſiger Salmiak bezeichnet, weil es das einzige Ammoniakſalz war, das man nur in dem flüſſigen Zuſtande kannte. — Eſſigſaures Natron ſtellte ſchon Duhamel 1736 dar (vergl. Seite 32); im kryſtalliſirten Zuſtande ſcheint es zuerſt J. F. Meyer zu Osnabrück erhalten zu haben, welcher deſſelben in ſeinen »alchymiſtiſchen Briefen« 1767 erwähnt. Eſſigſaures Ammoniak. Eſſigſaures Natron.

Das neutrale eſſigſaure Bleioxyd kannte Baſilius Valentinus im 15. Jahrhundert. In ſeiner »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« ſagt er: »Da der diſtillirte reine Eſſig auf den zerſtörten Saturnum gegoſſen und in der Wärme der heiligen Marien« (im Waſſerbad) »erhalten wird, ſo verlieret er ſeine Säure ganz und gar, und wird ſüße wie ein Zucker; dann des Eſſigs zwei oder drei Theile davon abdiſtillirt, und in Keller geſetzt, ſo wirſt du ſchöne weiße durchſichtige Steine finden, gleich den Cryſtallen«. In ſeinen »Schlußreden« giebt er an: »Man extrahirt vom calcinirten Saturno mit aceto distillato ein cryſtalliſch Salz«. Am ausführlichſten ſpricht er über die Bereitung des Bleizuckers in ſeinen »Handgriffen«, wo er vom Particular Saturni handelt; hier lehrt er ihn aus Bleiweiß darſtellen, und meint, »die Cryſtalle ſehen wie ein ſchöner Eſſigſaures Bleioxyd.

Essigsaures Bleioxyd.

geläuterter Zucker oder Salpeter«. Bald wurde dieser Körper auch allgemein als Bleizucker bezeichnet; saccharum plumbi quintessentiale heißt er in Libavius' Alchymia (1595).

Das basisch essigsaure Bleioxyd wurde noch früher dargestellt; auf dasselbe geht wohl folgende Stelle aus Geber's Schrift de investigatione magisterii: Cerussa dissolvenda est, in aceto purificanda, deinceps a grossioribus, et id quod ut lac emanaverit, congelandum est in sole, vel lento igne, et est praeparata. Daß eine solche Auflösung sich so leicht weiß trübt, ließ sie noch lange Zeit als lac, gewöhnlich als lac virginale, bezeichnen. Mitunter wurde auch das milchige Ansehen noch stärker dadurch hervorgebracht, daß man zu der essigsauren Bleilösung Alkali setzte; so sagt Thomas von Aquino (im 13. Jahrhundert) in seiner Schrift de esse et essentia mineralium, man erhalte lac virginis durch Auflösen von Bleiglätte in Essig, und Vermischen mit Alkali. Lac virginis ad caerussandam faciem wird nach Libavius' Alchymia (1595) dargestellt durch Auflösen von Blei in Essig; solvitur in lacteum liquorem. N. Lemery sagt in seinem Cours de chymie (1675) von der Lösung des Bleiweißes in Essig: quand on le mesle avec beaucoup d'eau, il se fait un lait qu'on appelle virginal. Bei Boerhave hat lac virginale dieselbe Bedeutung, aber lac virginis geht bei diesem Schriftsteller auf eine mit Wasser versetzte geistige Lösung von Benzoëharz. — Eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd wurde besonders seit 1760 öfters als Heilmittel angewandt, zu welcher Zeit es hauptsächlich der Franzose Goulard empfahl, nach dem es auch als Goulard's Bleiextract oder (mit Weingeist vermischt) als Goulard'sches vegetomineralisches Wasser benannt wurde.

Aceton.

Bei der Destillation des Bleizuckers wurde schon sehr früh die Bildung einer eigenthümlichen Flüssigkeit beachtet, welcher später, gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts, nur wenig Aufmerksamkeit geschenkt wurde, und die erst wieder in den letzteren Jahrzehnten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen hat. — Man hat in neuerer Zeit den ganzen Inhalt von Ripley's (1471) geschriebenem Compound of Alchymie oder dem »Buch der zwölf Thore« als auf die Darstellung des essigsauren Bleies und seiner Destillationsproducte gehend betrachtet, welche Ansicht indeß bei näherer Einsicht jenes Tractates mehr als gewagt erscheint; die Eigenschaften, welche hier einzelnen mysteriös bezeichneten Körpern beigelegt werden, lassen

ſich manchmal auf eine der genannten Subſtanzen beziehen, aber im Allge- Aceton.
meinen ſind ſie nicht damit in Uebereinſtimmung zu bringen, und wenn man die genannte Schrift mit ſteter Rückſicht auf jene Behauptung durchgeht, ſo erweiſt ſich dieſe nicht als wahrſcheinlich. — Ungewiß bin ich, ob die Angabe des Baſilius Valentinus in der »Wiederholung des großen Steins der uralten Weiſen« auf ein Deſtillationsproduct des Bleizuckers geht, wo er ſagt, man könne daraus ein rothes Oel bereiten. Gewiß iſt aber, daß man gegen das Ende des 16. Jahrhunderts dieſe Deſtillationsproducte auffing; Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595), man treibe aus dem Bleizucker durch ſtarke Hitze die Quinteſſenz aus.

Genauer unterſuchte man dieſe Quinteſſenz während des 17. Jahrhunderts. Beguin ſagt in ſeinem Tirocinium chemicum (1608), der Bleizucker liefere bei der trocknen Deſtillation eine geiſtige und zwei ölartige (eine blutrothe und eine gelbliche) Flüſſigkeiten. — Boyle beſpricht in ſeinem Chemista scepticus (1661) hauptſächlich die Eigenthümlichkeit des geiſtigen Deſtillationsproductes, deſſen er an mehreren Stellen erwähnt, und von welchem er glaubte, es entſtehe aus dem Eſſig, indem dieſer einige ſeiner Beſtandtheile verliere und bei dem Blei zurücklaſſe. Facta per se sacchari Saturni distillatione, liquorem valde penetrantem deprehendi, sed nullatenus acidum, atque odore, aliisque qualitatibus, aeque ac sapore, a spiritu aceti vinosi discrepantem; qui spiritus quasdam suarum partium reliquisse videbatur, firmiter admodum capiti mortuo unitas, quod, naturae licet plumbeae, odore, colore etc. a minio differebat. — — — Si spiritum aceti vini calcinato plumbo affuderis, sal liquoris acidum sua cum metallis partibus, licet insipidis, commixtura saccharinam dulcedinem intra paucas horas acquiret; atque hae salinae partes, intenso igne a plumbo, cui immixtae erant, distillatae, post se metallum relinquent, in quibusdam qualitatibus ab eo, quod erat, alteratum, illaeque ipsae partim in corporis unctiosi, seu olei, partim in phlegmatis forma ascendent; ut plurimum vero in forma subtilis spiritus, qui, praeter complures qualitates novas quas nunc animus non est annotare, forti instructus est odore, admodum ab odore aceti diverso, saporeque penetranti, omnino tum ab aciditate spiritus aceti, tum a dulcedine sacchari Saturni discrepante. In den Experiments and Notes about the Producibleness of chemical Principles (1679) machte Boyle auch darauf aufmerkſam, daß bei der Deſtillation des eſſigſauren Kali's eine

Aceton. geistige Flüssigkeit von durchdringendem Geruch und starkem Geschmack übergehe.

Boyle giebt an, daß mehrere Chemiker seiner Zeit die ölartigen Destillationsproducte des Bleizuckers für den verflüchtigten schwefligen (brennbaren) Bestandtheil des Bleies hielten; er selbst trat indeß dieser Ansicht nicht bei. Ueber die Entstehung des geistigen Destillats entwickelte zuerst Becher bestimmtere Ansichten, bei welchem auch zuerst der Brennbarkeit dieses Destillats deutlich erwähnt wird. Boyle hatte es wahrscheinlich gefunden, daß dieser geistige Körper aus dem Essig entstehe, indem dem letzteren etwas von seinen Bestandtheilen entzogen werde; Becher führte dieses weiter aus, indem er seine Ansichten über die Constitution des Essigs dabei zu Grunde legte. Wie schon oben (Seite 283 u. 336) berichtet wurde, bestimmte Becher den Unterschied zwischen Weingeist und Essig dahin, daß der erstere mehr schwefliges, der letztere mehr salziges (saures) Element enthalte, und er erklärte daraus, weshalb der erstere brennbar, der letztere sauer sei. Daß aber in dem Essig auch noch schwefliges Element neben dem salzigen enthalten sei, lasse sich daraus erweisen, daß nach der Abscheidung der salzigen Theilchen des Essigs dieser zu einer brennbaren, also schwefliges Element vorwaltend enthaltenden, Flüssigkeit werde; eine solche Abscheidung gehe aber vor sich bei der Destillation des Bleizuckers. So sagt Becher in der Physica subterranea (1669): Cujus (seiner Ansicht über die Constitution des Essigs) veritas manifeste apparet, si spiritum aceti super plumbum fundas, quod rarefacta corpuscula aceti illico aggredietur, implebitque rarefactos spiritus poros, et novum mixtum seu decompositum faciet, quod saccharum Saturni, ob dulcedinem, vocare solent. Nam cum pori partium salinarum rarefactarum per intercompositionem corpusculorum plumbeorum satiantur et constringuntur, ex liquiditate in salis consistentiam, ex acredine in dulcedinem mutantur. — Interim particulis salinis ex parte sic constrictis et densatis, particulae sulphureae latitantes rursus liberantur; unde contingit, quod si spiritus aceti cum plumbo, in concluso vase per aliquod tempus digestus et dulcificatus, destilletur, non amplius spiritus aceti, sed rursus spiritus vini ardens in lucem prodeat. — — Caeterum si praefatum sic nuncupatum saccharum Saturni, intermistum calce Jovis (Zinnoxyd) vel arena vel terra fluxum prohibente, destilletur, ac igne fortiori urgeatur, oleum prodibit, quod partes quasdam plumbi secum avexit; quibus separatis

subtilis spiritus oritur, magnarum virium tam interne quam externe. Aceton.
Jeder Eſſig enthalte alſo brennbare Beſtandtheile in ſich, und diejenigen Chemiker müßten mit ſchwacher Säure gearbeitet haben, qui spiritus ardentis existentiam in saccharo Saturni prorsus negarint, et inter non-entia chymica posuerint. Becher glaubte hier an eine wirkliche Wiederherſtellung des Weingeiſtes aus dem Eſſig; man darf ſich durch ſeine Behauptung, dieſer spiritus ardens ſei verſchieden von dem spiritus aceti, nicht zu der Annahme verleiten laſſen, er habe einen Unterſchied zwiſchen Weingeiſt und Eſſiggeiſt (in der neueren Bedeutung dieſes Wortes) angenommen, ſondern spiritus aceti bezeichnet bei ihm die reine Eſſigſäure. — Von der Bildung einer brennbaren Flüſſigkeit ſpricht Becher auch in ſeinem Alphabetum minerale (1682): Notandum est, reactione aceti spiritus super quodam testaceo, condensari rursus particulas salinas, et prodire sulphureas, ut in mixto videmus, quod saccharum et spiritum ardentem Saturni, improprie sic vocant. — Der Entſtehung dieſes brennbaren Körpers erwähnten bald noch andere Chemiker. N. Lemery lehrt in ſeinem Cours de chymie (1675), den esprit ardent de Saturne durch Deſtillation des Bleizuckers darzuſtellen, und er ſagt über die Entzündlichkeit dieſer Subſtanz: L'esprit de Saturne n'est inflammable, que par une portion d'esprit de vin, qui demeure toujours envelopée dans le vinaigre, et qui avait esté chariée avec les acides, dans les pores du plomb, lors qu'on avait fait le sel de Saturne; car quand on pousse le feu, pour distiller ce sel, les acides se brisent et laissent l'esprit de vin en liberté; aussi l'esprit de Saturne n'a-t-il aucun goust acide. Stahl ſagt in ſeiner Zymotechnia (1697): daß der Weingeiſt mit Säure zu Eſſig verbunden ſei, zeige das Experiment, wenn man Eſſig mit Blei ſättige und erhitze; zuerſt gehe dann Waſſer über, dann aber ein brennbarer Spiritus, ſoviel deſſen durch die Hitze von dem ſauren Element getrennt werden könne, welches letztere durch ſtärkere Anziehung zu dem Metall zurückgehalten werde. Geheimnißvoller ſpricht über dieſen Gegenſtand Kunkel in ſeinem am Ende des 17. Jahrhunderts geſchriebenen Laboratorium chymicum; er ſagt von dem Eſſig: »Man kann die Säure guten Theils in einen spiritum ardentem übertreiben, und wer da weiß, wie er den acetum destillatum guten Theils in einen spiritum vini verwandeln kann, der brauchet hiervon keinen Unterricht; wie ich denn auf dieſes Mal ſolches auch nicht lehren werde«; und weiter: »daß der Eſſig kein pures acidum alleine ſey,

Aceton. erhellet daraus, daß man ein gut Theil brennenden spiritum, durch einen besonderen Zusatz, welcher keines spiritus theilhaftig, davon scheiden und selbigen ganz verändern kann«.

Den Unterschied dieses brennbaren Spiritus von dem Weingeist erkannte Boerhave. In seinen Elementis chemiae (1732) spricht er von der Veränderung der Bestandtheile der chemischen Verbindungen (vergl. Theil II, Seite 348), und beurtheilt diese auch danach, ob ein Salz bei der trocknen Destillation die Säure unverändert wieder fahren läßt. Si acetum stillatitium fortissimum ebulliendo calcem plumbi eroserit, hincque fuerit factum saccharum dictum Saturni: constabit quidem acido aceti attracto in elementa plumbi; verum quoties sal hic plumbi de retorto igne destillat violento, non reddet acèti spiritum, sed liquorem singularem, in igne inflammabilem. — — Fieri potest, ut acidae aceti partes quibusdam partibus plumbi sic adunentur, ut in destillatione renuant a se mutuo recedere, sed facilius unitae adscendant. Fallitur itaque qui putaret, acidum aceti attactu plumbi ita fuisse conversum in novum liquoris inflammabilis genus. Boerhave spricht in dem II. Theile seines Lehrbuchs auch von der Destillation des essigsauren Kali's, sagt aber hier nur, man erhalte dabei ein wahres Oel.

Später wurde das entzündliche Destillat aus dem Bleizucker wenig mehr beachtet. H. M. Rouelle erwähnt noch desselben, aber kurz, in seinem Tableau de l'analyse chymique (1774); vier Jahre später gab Macquer in seinem Dictionnaire de chymie nur an, nach Bucquet's Beobachtung erhalte man durch Destillation des Bleizuckers eine übelriechende Essigsäure, welche viel schwächer sei, als die durch Erhitzen von essigsaurem Kupfer dargestellte. Erst 1805 wurde dieser Gegenstand wieder bearbeitet, Trommsdorff gab damals an, durch die trockne Destillation von essigsaurem Kali oder Natron werde eine Flüssigkeit gebildet, welche das Mittel zwischen Alkohol und wahrem Aether halte. Die Gebrüder Derosne, Apotheker zu Paris, untersuchten 1807 die eigenthümliche Flüssigkeit, welche dem aus essigsaurem Kupfer destillirten Essig beigemischt ist; sie fanden, daß die stärkste auf diese Art erhaltene Essigsäure specifisch leichter sei, als die schwächere, bei der Destillation zuerst übergehende, und daß jenes auf der Beimengung einer Flüssigkeit beruhe, welche specifisch leichter sei, als Wasser, und welche den Aetherarten ähnlich sei; sie nannten dieselbe Ether pyroacetique. Chenevix zeigte 1809, daß sich bei der Destillation aller essig-

ſauren Salze immer dieſelbe eigenthümliche Flüſſigkeit bilde, die er Esprit pyro-acetique nannte, deren Eigenthümlichkeit er erwies, und von welcher er glaubte, ſie enthalte weniger Sauerſtoff als die Eſſigſäure. Macaire und Marcet d. J. unterſuchten denſelben Körper 1824, Matteucci 1831; Liebig beſtimmte in demſelben Jahre die Zuſammenſetzung deſſelben richtig. Die ſpäteren Unterſuchungen über das Aceton und die Betrachtungsweiſen über ſeine rationelle Conſtitution ſind bekannt.

Weinſteinſäure. Frühere Erfahrungen und Anſichten über den Weinſtein.

Mit der Bereitung des Weins mußte auch bald Anlaß zur Kenntniß des Weinſteins gegeben ſein; doch wird dieſer bei den Alten nicht durch einen beſonderen Namen bezeichnet, ſondern überhaupt als Abfall vom Wein oder Hefe, als τρύξ bei den Griechen, als faex vini bei den Römern. Daß damals ſchon Alkali aus dieſem Körper gebrannt wurde, habe ich bereits Seite 4 f. dieſes Theiles erwähnt. — Der Name Tartarus kommt bei den Alchemiſten erſt ſeit dem 11. Jahrhundert vor; er findet ſich bei Garlandus oder Hortulanus (vergl. Theil II, Seite 156), den man in jene Zeit ſetzt, und allen ſpäteren. Im Anfang wird dieſes Wort immer tartarum, ſpäter erſt tartarus geſchrieben. Das Wort tartar ſoll eine arabiſche Bezeichnung für Weinſtein ſein, und tartarum oder tartarus wären alſo nur Latiniſationen deſſelben; wie Paracelſus ſpäter dieſe Bedeutung von Tartarus mit der mythologiſchen des gleichlautenden griechiſchen Wortes in Zuſammenhang brachte, wurde ſchon Theil I, Seite 101, angeführt. Später bedeutet Tartarus die verſchiedenartigſten Dinge: alle Salze, welche aus der durch Brennen zu erhaltenden Baſis des Weinſteins dargeſtellt wurden, wie tartarus vitriolatus (ſchwefelſaures Kali), tartarus regeneratus (eſſigſaures Kali) u. a.; nach Paracelſus' Anſichten jeden freiwilligen Niederſchlag, auch aus thieriſchen Flüſſigkeiten (ſo wird noch bei van Helmont das Sediment aus dem Harn als tartarus urinae benannt); endlich jedes Salz einer vegetabiliſchen Säure, das dem Weinſtein irgend ähnlich iſt (ſo wird bei Angelus Sala das Sauerkleeſalz als tartarus bezeichnet); vorzugsweiſe ging das Wort jedoch immer auf den eigentlichen Weinſtein.

Die älteren Angaben über die Conſtitution des Weinſteins ſind meiſt ſehr undeutlich. Geber (vergl. Seite 331) ſcheint den weinſteinhaltigen Traubenſaft für eine Säure gehalten zu haben, ſofern er ihn als Auflöſungs-

Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein.

mittel dem Essig an die Seite stellt. Lange Zeit wurde fast allgemein der Weinstein selbst nicht für ein Salz, im jetzigen Sinne dieses Wortes, gehalten; man leugnete, daß Kali darin vor der Verbrennung bereits existire (vergl. Theil III, Seite 42 ff.). Sehr oft wird der Weinstein zwar schon in dem 17. Jahrhundert als ein salziger Körper bezeichnet, aber man muß sich hier erinnern, daß das Wort Salz damals auch auf die Säuren ging, und für eine Säure hielt man den Weinstein. Mit dieser Säure glaubte man durch Behandlung mit Alkali ein Salz zu bilden, aus welchem eine zugesetzte stärkere Säure die schwächere (den Weinstein) wieder abscheide; man erklärte auf diese Weise die Beobachtung, welche schon Stahl in dem Specimen Becherianum (1702) mittheilte, daß nämlich ein sehr reiner Weinstein durch Sättigen des rohen Weinsteins mit kohlensaurem Kali, Filtriren und Zusetzen von Schwefelsäure erhalten werden könne. So meint noch Boerhave 1732 in seinen Elementis chemiae, die Säuren existiren nur selten in fester Gestalt, und nur in den Pflanzensäuren und dem Weinstein habe man feste Säuren; und wo er von der Destillation des Weinsteins handelt, sagt er, dies sei eine höchst merkwürdige Operation, da hier schon bei mäßiger Wärme ein Alkali aus Säure erzeugt werde (tota massa tartari erat ubique mere acida; — — sola actione ignis non magni maxima totius molis pars convertitur ex acida in alcalinam veram sinceram). So glaubten Duhamel und Grosse, welche 1732 und 1733 der Pariser Akademie Versuche über die Bereitung von auflöslichem Weinstein vorlegten, der gewöhnliche Weinstein sei im Wesentlichen eine wahre Säure, wie der Essig. Noch in der preußischen Pharmakopöe von 1781 wurde der gereinigte Weinstein als acidum Tartari bezeichnet.

Es waren indeß schon früher Versuche angestellt worden, aus welchen man auf den Alkaligehalt des Weinsteins hätte schließen können. Kunkel hatte bereits 1677 in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« angegeben, der Weinstein werde durch Kochen mit der doppelten Gewichtsmenge Kalk in ein Alkali verwandelt; er sagt, es scheiden sich hierbei die erdigen Bestandtheile des Weinsteins ab. Ebenso beobachteten Duhamel und Grosse 1732, daß Weinstein mit Kalkwasser gekocht und filtrirt eine Auflösung gab, welche alkalisch schmeckte; sie urtheilten übrigens auch, der unlösliche Körper (weinsteinsaurer Kalk), der sich hierbei bilde, sei erdige Verunreinigung, die dem Weinstein beigemengt gewesen sei, und die Krystalle, die in der abfiltrirten Flüssigkeit entstanden (das neutrale wein-

steinsaure Kali) hielten sie für weinsteinsauren Kalk. Sie beobachteten auch, daß viele Salpetersäure mit dem Weinstein wahren Salpeter bildet, und hier sagen sie, die Salpetersäure wirke auf die Basis des Weinsteins, während sonst in ihrer Abhandlung nichts von einer Basis des Weinsteins gesagt, sondern dieser immer als eine Säure betrachtet wird. In ihrer Arbeit von 1733 gaben sie an, in dem Weinstein sei schon etwas von einem erdigen Bestandtheile enthalten, aber nur sehr wenig im Vergleich zu der Säure; jener erdige Bestandtheil sei vielleicht an die fettige Materie, die sie auch im Weinstein annahmen, gebunden. — Später, 1764, bewies Marggraf, daß das Alkali, welches man aus dem Weinstein durch Verbrennen erhalten kann, darin schon präexistirt (vergl. Theil III, Seite 47). Marggraf hatte hier sein Augenmerk nur auf den alkalischen Bestandtheil des Weinsteins gerichtet; er zerlegte ihn mit Kalk, ohne zu bestimmen, was sich hierbei mit dem Kalk vereinige. Dieses ermittelte Scheele, welcher 1769 den weinsteinsauren Kalk mit Schwefelsäure zerlegte, und die Weinsteinsäure so isolirte.

Weinsteinsäure. Frühere Erfahrungen und Ansichten über den Weinstein.

Ich habe schon im I. Theile, Seite 256, erwähnt, daß Scheele's Arbeit zuerst nicht berücksichtigt wurde. Einige Angaben sagen aus, Scheele habe sie an Bergman mitgetheilt, der sie nicht beachtet habe, andere, die Untersuchung sei der Stockholmer Akademie vorgelegt worden, die sie aber für einerlei mit den Marggraf'schen Versuchen gehalten habe. 1770 wurde diese Entdeckung in einer unter Retzius' Namen erschienenen Abhandlung durch die Schriften der Stockholmer Akademie publicirt; aus dieser scheint hervorzugehen, es habe Scheele die Weinsteinsäure nur im flüssigen Zustande gekannt, und Retzius sie zuerst krystallisirt erhalten. — Wahrscheinlich ohne von diesen Untersuchungen Kenntniß zu haben, veröffentlichte auch G. F. Rouelle 1771, daß die Säure des Weinsteins (dessen Alkaligehalt auch er schon früher erkannt hatte, vergl. Theil III, Seite 48) sich auf Kalk oder Bittererde übertragen lasse, und damit unlösliche Salze bilde, aus welchen man die Säure wieder abscheiden könne.

Entdeckung der Weinsteinsäure.

Die Eigenthümlichkeit der Weinsteinsäure wurde sogleich fast allgemein anerkannt. — Monnet's Behauptung (1774), diese Säure sei nur verlarvte Salzsäure, und der Weinstein eine Verbindung von Salzsäure, Laugensalz und einer schleimigen und öligen Erde, wurde nicht beachtet. Hermbstädt hielt 1782 die Weinsteinsäure und die Essigsäure nicht für wesentlich

verschieden; nur seien der letzteren mehr ölige Theilchen, der ersteren hingegen etwas Alkali beigemischt.

Neutrales weinsteinsaures Kali.

Das neutrale weinsteinsaure Kali ist seit dem 16. Jahrhundert bekannt; es wurde früher manchmal als Samech Paracelsi bezeichnet, nachher gewöhnlicher, nach der Bereitung aus Weinstein und Weinsteinsalz (kohlensaurem Kali), als tartarus tartarisatus, oder auch als tartarus solubilis. Die Ansichten über den leichtlöslichen Weinstein waren lange Zeit sehr verworren, namentlich in der Beziehung, ob es mehrere Arten desselben gebe; so glaubten Einige, es gebe leichtlöslichen Weinstein mit Kali- oder mit Kalkgehalt, je nachdem man den Weinstein mit Kali oder mit Kalk neutralisirt habe. Erst um 1770 wurde es durch die Untersuchungen von Margraf und G. F. Rouelle klar, daß auch der mit Kalk bereitete tartarus solubilis Kali zur Basis habe.

Tartarus boraxatus.

Daß der Weinstein auch durch Zusatz von Borax löslich werde, entdeckte Le Fêvre 1728; daß Boraxsäure auf den Weinstein eine ähnliche Wirkung ausübt, Lassone 1754. Beide Präparate wurden als tartarus boraxatus, das mit Zusatz von Borax bereitete auch als cremor tartari solubilis bezeichnet. — Das letztere wurde für die Alchemisten dadurch interessant, daß es zu einer Verwandlung von unedlen Metallen in Gold brauchbar sein sollte. Dr. Constantini, ein Arzt zu Melle bei Osnabrück, mischte 1755 eine Auflösung desselben mit Queckſilbersublimat, und hielt den nach einiger Zeit sich absetzenden glänzenden Körper für den mercurius Philosophorum, da der Rauch der erhitzten Substanz Silber und Blei vergolde. Diese »Constantini'sche Vergoldung«, welche 1767 durch J. F. Meyer's »Alchymistische Briefe« bekannt wurde, machte damals vieles Aufsehen, indem die Alchemisten darin ein sicheres Zeugniß für die Wahrhaftigkeit ihrer Kunst zu haben glaubten. Gren hielt es noch der Mühe werth, zu zeigen, daß auf die angegebene Weise kein Gold gebildet werde.

Weinsteinsaures Natron-Kali.

Das weinsteinsaure Natron-Kali wurde um 1672 durch Pierre Seignette († 1719), einen Apotheker zu Rochelle, entdeckt, welcher zu jener Zeit es als ein sehr wirksames Heilmittel in mehreren Schriftchen anpries. Es wurde als Polychrest-Salz, Seignette-Salz, Rochelle-Salz bezeichnet; seine Darstellung blieb ein Geheimniß, bis derselbe Zufall sie kennen lehrte, welcher wahrscheinlich auch Seignette zu der Entdeckung jenes

Salzes geführt hatte. Auch dieſer mag — in der Meinung, alle Alkaliarten, die durch Verbrennung von Pflanzen gewonnen ſind, ſeien einerlei Art — Soda angewandt haben, um auflöslichen Weinſtein zu verfertigen, und ſo jenes neue Salz erhalten haben. Boulduc berichtete 1731 an die Pariſer Akademie, daß er über die Bereitung des Seignetteſalzes vergeblich gearbeitet habe, bis er durch Groſſe auf den richtigen Weg geleitet worden ſei; dieſer habe ihm ein bei der Bearbeitung von Soda erhaltenes Salz mitgetheilt, welches, obgleich kryſtalliſirt, doch alkaliſche Eigenſchaften gezeigt habe (kohlenſaures Natron); er habe verſucht, ob dieſes Alkali mit Weinſtein einen tartarus solubilis gebe, und bei dieſem Verſuche wahres Seignetteſalz erhalten. — Zu gleicher Zeit meldete Cl. J. Geoffroy an Sloane nach London (was in den Philosophical Transactions für 1735 publicirt wurde), Seignetteſalz beſtehe aus Weinſtein und Alkali von Alicante (ſpaniſcher Soda). Weinſteinſaures Natron-Kali

Als der Entdecker des Brechweinſteins wird faſt allgemein Adrian van Mynſicht genannt; was man in der neueren Zeit über eine frühere Bekanntſchaft mit dieſem Präparate, ſchon vor dem 17. Jahrhundert, behauptet hat, gründet ſich auf eine irrige Deutung der Bezeichnungen sal tartari oder lixivium tartari, welche nie auf Weinſtein oder Weinſteinlöſung, ſondern immer auf kohlenſaures Kali gehen. Mit dieſer Subſtanz wurde der Antimonkalk, zur Reinigung, ſchon von dem 15. Jahrhundert an oft behandelt, aber einer Auflöſung deſſelben in ungeglühtem Weinſtein wird zuerſt im 17. Jahrhundert erwähnt. Mynſicht's Thesaurus et armamentarium medico-chymicum (1631) enthält die Vorſchrift, Weinſtein mit Crocus metallorum absinthiacus (dem ausgelaugten Product von dem Röſten des Schwefelantimons mit Wermuthſalz) und Kümmelwaſſer zu kochen, heiß zu filtriren und kryſtalliſiren zu laſſen. Glauber lehrte in ſeinen Furnis novis philosophicis (1648) die Darſtellung aus Spießglanzblumen oder Spießglanzglas und Weinſtein. Eine Menge von Vorſchlägen zur Darſtellung dieſes Arzneimittels wurde ſpäter noch bekannt gemacht, wobei die verſchiedenartigſten Antimonverbindungen angewandt wurden; ich kann auf eine Herzählung derſelben hier nicht eingehen. Die Beſtandtheile des Brechweinſteins, und daß dieſer ein Doppelſalz ſei, lehrte Bergman in ſeiner Dissertatio de tartaro antimoniato (1773) kennen; doch waren damals die verſchiedenen Oxydationsſtufen des Antimons noch zu wenig unterſchie- Weinſteinſaures Antimonoxyd-Kali.

den, als daß eine richtige Bestimmung derjenigen, welche im Brechweinstein enthalten ist, möglich gewesen wäre.

In der ersten Hälfte des 17. Jahrhunderts führte sich der Gebrauch noch mehrerer anderer Arzneimittel ein, welche durch die Einwirkung des Weinsteins auf metallische Substanzen dargestellt wurden. Es mag unter diesen hier nur der eisenhaltige Weinstein, Tartarus chalybeatus, genannt werden, dessen Darstellung schon Angelus Sala in seiner Tartarologia lehrte.

Berthollet gab 1782 an, eine Lösung von Weinstein zersetze sich unter Bildung von kohlensaurem Kali und einer beträchtlichen Quantität Oel. — Daß Weinsteinsäure, in Wasser gelöst und 6 Monate lang an einem warmen Orte aufbewahrt, sich in Essigsäure verwandle, gab Hermbstädt 1786 an.

Brenzweinsäure. Die Untersuchung der Veränderungen der Weinsäure durch Schmelzen gehört der neueren Zeit an; in Beziehung auf die Brenzweinsäure hingegen haben wir einiger früheren Beobachtungen zu erwähnen. Schon Raymund Lull, im 13. Jahrhundert, destillirte den Weinstein; in seinen Experimentis sagt er, man solle aus dem Weinstein durch starke Hitze alles Oel austreiben. Auf das geistige (saure) Product, welches sich dabei bildet, scheint man erst im 16. Jahrhundert geachtet zu haben, wo es als spiritus tartari, Weinsteingeist, bezeichnet wurde; Paracelsus empfahl es in seinem Tractat von natürlichen Dingen als Heilmittel, und es blieb dann stets beachtet. Um eine reichlichere Ausbeute zu erhalten, setzte man auch wohl dem Weinstein noch andere Substanzen zu; so empfahl Ludovici 1676 in den Ephemeriden der deutschen Naturforscher, den Weinstein mit der Hälfte seines Gewichtes an Zucker gemischt zu destilliren. — Becher erklärte in seiner Physica subterranea (1669), die Destillationsproducte des Weinsteins seien denen der essigsauren Salze sehr ähnlich; seine Angaben sind indeß zu undeutlich, als daß man daraus folgern könnte, er habe die Brenzweinsäure für identisch mit der Essigsäure gehalten. N. Lemery erklärte in seinem Cours de chymie (1675), bei der Destillation des Weinsteins gehe ein Theil der Säure desselben mit über; er tadelt Diejenigen, welche den Weinsteingeist über kohlensauren Kalk rectificiren, und bemerkt, daß man auf diese Art nur das Phlegma erhalte und den eigentlichen Geist verliere. — Später wurde selten untersucht, welcher Art eigentlich die durch Destillation des Weinsteins erhaltene Säure sei; Fourcroy und Vauquelin sagen

in ihrer ſogleich zu erwähnenden Arbeit, Venel habe ſie für Salpeterſäure gehalten; Monnet glaubte in ſeinem Traité sur la dissolution des métaux (1775), ſie ſei Salzſäure. Die letztere Behauptung wurde ſogleich durch Guyton de Morveaux, Durande und Maret und durch Berthollet widerlegt; der Erſtere betrachtete 1786, in dem von ihm bearbeiteten chemiſchen Theile der Encyclopédie méthodique, jene Säure als eine eigenthümliche, die ſich von der Weinſteinſäure dadurch unterſcheide, daß ſie nicht kryſtalliſire und daß ſie mit Kalk ein auflösliches Salz bilde; er nannte ſie acide tartareux empyreumatique, welche Bezeichnung bei Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) in acide pyrotartareux verändert wurde. — Fourcroy und Vauquelin behaupteten 1800, dieſe Säure ſei unreine Eſſigſäure, was V. Roſe d. J. 1807 widerlegte, welcher die Eigenthümlichkeit der brenzlichen Weinſteinſäure, wie er ſie nannte, darthat. Fourcroy und Vauquelin traten nun ſelbſt dieſer Anſicht bei. Roſe machte bereits darauf aufmerkſam, daß ſich bei der Deſtillation des Weinſteins zwei verſchiedene Säuren zu bilden ſcheinen. Brenzweinſäure.

Die Traubenſäure wurde von einem Weinſäure-Fabrikanten, Keſtner zu Thann in den Vogeſen, entdeckt, und von John in Berlin zuerſt wiſſenſchaftlich unterſucht und in ſeinem »Handwörterbuch der Chemie« 1819 als »Säure aus den Voghesen« beſchrieben. Zunächſt (1826) unterſuchten ſie Gay-Luſſac und Walchner; Erſterer fand, daß ſie faſt gleiche Sättigungscapacität wie die Weinſäure habe. L. Gmelin legte ihr 1829 den jetzt gebräuchlichen Namen Traubenſäure bei. Daß dieſe Säure dieſelbe Zuſammenſetzung wie die Weinſteinſäure hat und doch von ihr verſchieden iſt, fand Berzelius 1830; es gab dieſe Erkenntniß die nächſte Veranlaſſung zur Aufſtellung der Claſſe von Verbindungen, welche als iſomere bezeichnet werden (vergl. Theil II, Seite 410 f.). Traubenſäure.

In Beziehung auf die frühere Kenntniß der Säure in dem Sauerkleeſalz weiß ich nur anzuführen, daß die hier ſich zeigende Säure anfänglich mit Eſſigſäure, und das Salz, welches die ſie enthaltenden Pflanzen geben, lange mit Weinſtein verwechſelt wurden. Auf das Erſtere deuten die Be- Oxalſäure. Frühere Erfahrungen über das Sauerkleeſalz.

Oxalsäure. Frühere Erfahrungen über das Sauerkleesalz.

nennungen der Pflanzen hin, welche saures kleesaures Kali enthalten (acetosa, acetosella, welches Wortes letzter Theil sich in dem französischen oseille wieder findet); das Andere geht aus den Behauptungen der Chemiker seit dem Anfang des 17. Jahrhunderts hervor. So sagt Angelus Sala zu dieser Zeit in seiner Tartarologia, ein sehr saurer Weinstein könne aus dem Safte des Sauerampfers (acetosa) bereitet werden, indem man denselben mit Eiweiß kläre, filtrire und krystallisiren lasse. Später wird dieses Salzes öfter erwähnt; so in den Pariser Memoiren für 1668 von Duclos, welcher damals viel über die Zerlegung von Pflanzen arbeitete, 1675 von N. Lemery in seinem Cours de chymie, u. A., welche indeß wenig mehr anzugeben wußten, als daß es ein wesentliches Pflanzensalz sei. L. Lemery sagte 1721 in einer Abhandlung über die Analyse der Pflanzen, aus dem Sauerklee lasse sich ein wesentliches Pflanzensalz ausziehen, welches dem Weinstein vollkommen ähnlich sei; Boerhave erinnerte 1732 in den Elementis chemiae seine Zuhörer daran, daß er ihnen jährlich das Salz aus dem Sauerampfer, welches dem Weinstein so sehr ähnlich sei, bereitet habe, und er beschrieb in dem II. Theile dieses Lehrbuches, wo er die chemischen Operationen abhandelt, die Darstellung dieses Salzes ausführlich.

Einer genaueren chemischen Untersuchung unterwarf diese Substanz zuerst Fr. P. Savary, dessen Dissertatio de sale acetosellae 1773 erschien, aber wenig bekannt wurde. Er bestätigte den Alkaligehalt derselben, welchen vorher schon Marggraf (1764; vergl. Theil III, Seite 47 f.) erwiesen hatte; er unterwarf das Sauerkleesalz der Destillation, und stellte das neutrale und das vierfach oxalsaure Kali (durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu der Auflösung des Sauerkleesalzes und krystallisiren lassen) dar. Seine Untersuchungen zeigten, daß hier ein Alkali mit einer Säure verbunden sei, aber die Natur der letzteren blieb unbestimmt. Die Eigenthümlichkeit derselben zeigte 1779 Wiegleb; er beschrieb die Reactionen derselben, und machte namentlich darauf aufmerksam, daß sie kalkhaltiges Wasser trübt. — Schon 1776 hatte Scheele durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Zucker eine eigenthümliche Säure erhalten, welche Bergman genauer studirte und in seiner Dissertatio de acido sacchari (1776) beschrieb. Es wurde zwar weder hier, noch bei der späteren Herausgabe dieser Arbeit in Bergman's gesammelten Schriften, Scheele als der Entdecker genannt, aber schon seine Zeitgenossen bezeichneten diesen als solchen, und Gahn, welcher mit Bergman wie mit Scheele genau bekannt war,

Entdeckung der Oxalsäure.

versicherte 1812 an Thomson, daß dem wirklich so sei. Bergman gab an, die krystallisirte Säure liefere bei der Destillation Gas, welches zur Hälfte aus Luftsäure, zur Hälfte aus einer entzündlichen und mit blauer Farbe brennenden Luftart bestehe; er bemerkte auch, daß sich ein Theil der Säure sublimirt. Er führte noch an, daß diese Säure sich aus allen zuckerartigen Substanzen, aus Mehl, Gummi und anderen vegetabilischen Stoffen, mittelst Salpetersäure, darstellen lasse. Entdeckung der Oxalsäure.

Macquer verglich in seinem Dictionnaire de chymie, 1778, die krystallisirte Zuckersäure mit dem Sauerkleesalz. Diese Vergleichung beruhte indeß nicht auf der Erkenntniß der Identität der ersteren mit der Säure in dem letzteren. Zuckersäure und Kleesäure wurden als zwei verschiedene Substanzen betrachtet, und Bergman gab in seiner Untersuchung de attractionibus electivis (1783) für jede eine besondere Verwandtschaftstabelle. Die Identität beider Säuren wurde durch Scheele 1784 dargethan. Zugleich zeigte er, daß in der Rhabarberwurzel oxalsaurer Kalk enthalten ist (das Salz in dieser Wurzel war schon früher wahrgenommen, und von Model 1774 irrthümlich für schwefelsauren Kalk gehalten worden); 1785 gab er an, wie oxalsaurer Kalk in Gewächsen zu erkennen sei, und 1786 machte er viele Pflanzen namhaft, in welchen dieses Salz (calx saccharata) enthalten sei. —

Hinsichtlich der Entstehung der Zuckersäure hatten mehrere Chemiker (Bergman 1776, Macquer 1778 u. A.) zuerst geglaubt, sie sei in dem Zucker schon fertig gebildet enthalten, und darin mit Phlogiston oder mit einem öligen Bestandtheile verbunden, welcher durch die Salpetersäure zerstört werde. Andere (z. B. Wiegleb 1784) hatten die Zuckersäure für eine durch vegetabilische Stoffe oder durch die Aufnahme von Phlogiston abgeänderte Salpetersäure gehalten. Die letztere Ansicht war nicht mehr zu halten, sobald die Identität der Zuckersäure und der Oxalsäure nachgewiesen war. Die Antiphlogistiker glaubten zuerst, diese Säure entstehe aus dem Zucker einfach dadurch, daß dieser Sauerstoff aufnehme (vergl. Seite 267). — Die Oxalsäure wurde lange für eine dreifach zusammengesetzte Substanz gehalten; Berzelius, welcher 1814 zuerst das atomistische Verhältniß kennen lehrte, in welchem hier Kohlenstoff und Sauerstoff vereinigt sind, war damals noch der Ansicht, ein geringer Gehalt an Wasserstoff, welchen ihm die Analyse ergab, gehöre wesentlich zu der Constitution jener Säure, wie sie in den wasserfreien Salzen enthalten sei. Daß diese keinen Wasserstoff enthalten, nahm zuerst Dulong 1815 an; als die näheren Bestandtheile Ansichten über ihre Constitution.

Oxalsäure. Ansichten über ihre Constitution.

der wasserfreien oxalsauren Salze betrachtete er Kohlensäure und ein Metall (vergl. Theil III, Seite 21). Döbereiner zeigte 1816, daß in den wasserfreien oxalsauren Salzen kein Wasserstoff enthalten ist; er betrachtete die Säure, welche in diesen Salzen sich befindet, als aus Kohlensäure und Kohlenoxyd nach gleichen Mischungsgewichten zusammengesetzt. Die Abwesenheit des Wasserstoffs bewies endlich, 1821, noch bestimmter Berzelius.

Ueber die Anwendung der Oxalsäure als Reagens auf Kalk vergl. Seite 48. — Daß sich an die Untersuchung der Verbindungen von Oxalsäure und Kali die erste hauptsächlichste Beweisführung für das Statthaben der multiplen Proportionen knüpfte, wurde schon im II. Theile, Seite 373, erwähnt.

Zuckersäure.

Nach der Entdeckung, daß die aus Zucker durch Salpetersäure sich bildende Säure mit der in dem Sauerkleesalz vorkommenden identisch ist, wurde diese Säure immer seltener als Zuckersäure, gewöhnlicher als Oxal- oder Kleesäure bezeichnet. Die Benennung Zuckersäure legte dagegen Heß 1837 einer anderen Säure bei, welche sich bei der Einwirkung der verdünnten Salpetersäure auf Zucker neben der Oxalsäure bildet. Daß hier noch eine andere Säure entsteht, hatte schon Scheele 1785 entdeckt, und diese für Aepfelsäure gehalten; Trommsdorff hatte dieselbe 1830 von der Aepfelsäure abweichend gefunden; Guerin-Varry hatte 1832 dasselbe behauptet und 1833 diese Säure als acide oxalhydrique benannt, weil sie als aus Oxalsäure und Wasserstoff bestehend angesehen werden könne; Erdmann hatte sie 1836 für isomer mit der Weinsteinsäure gehalten und Metaweinsäure genannt.

Als gefunden worden war, daß Salpetersäure mit Zucker eine eigenthümliche Säure bildet, versuchte man bald, auch andere Substanzen auf diese Art zu behandeln. Von den organischen Säuren, die zunächst nach der Kleesäure als die Producte der Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen erkannt wurden, wollen wir hier der Schleimsäure, der Kampfersäure und der Korksäure erwähnen.

Schleimsäure.

Scheele publicirte in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1780 eine Untersuchung des Milchzuckers, worin er auch die Einwirkung

der Salpetersäure auf diese Substanz beschreibt; er fand, daß sich dabei Zuckersäure (Kleesäure) und ein weißes schwerlösliches Pulver bilden, welches letztere er als eine eigenthümliche Säure erkannte. Er bezeichnete dieselbe als acidum sacchari lactis oder acidum galactosaccharinum (im Französischen wurde sie hiernach acide saccho-lactique oder abgekürzt saclactique genannt). — Ehe Scheele's Entdeckung in Deutschland bekannt wurde, veröffentlichte auch Hermbstädt (1782) eine Untersuchung des Milchzuckers; auch er fand als Resultate der Einwirkung der Salpetersäure Zuckersäure und einen schwerlöslichen Körper, hielt aber diesen letzteren, welchen er kalkhaltig erhielt, für zuckersauren Kalk. Milchzucker, meinte er, sei ein Salz, welches aus Zuckersäure, Kalkerde und Phlogiston bestehe; ein Theil der Säure sei mit Kalk zu dem schwerlöslichen Körper, der größere Theil aber mit Phlogiston zu einer zuckerähnlichen Substanz verbunden; Salpetersäure zerlege die letztere Substanz, und scheide den ersteren Körper aus. — Hermbstädt vertheidigte noch nach dem Bekanntwerden von Scheele's Arbeit (1784) diese Ansicht, ohne übrigens die Zustimmung der Chemiker zu erhalten. — Scheele fand 1785, daß auch Traganthgummi mit Salpetersäure solche Milchzuckersäure giebt; Fourcroy nannte dieselbe, weil sie überhaupt aus Pflanzenschleimen dargestellt werden könne, Schleimsäure (acide muqueux). Schleimsäure.

Scheele hatte schon 1780, und Hermbstädt 1784, die Bildung eines sauren Sublimats bei der trocknen Destillation der Schleimsäure wahrgenommen, und Ersterer verglich ihn dem Geruche nach mit einer Mischung von Bernstein- und Benzoësäure. Trommsdorff behauptete 1808, bei der Destillation von Schleimsäure bilde sich Essigsäure und brenzliche Weinsteinsäure, und zugleich sublimire Bernsteinsäure (er zeigte damals auch, daß die Schleimsäure keinen Stickstoff enthalte, was bisher meistens angenommen worden war). Die Eigenthümlichkeit der Brenzschleimsäure erwies Houtou-Labillardière 1818. Brenzschleimsäure.

Schon Libavius spricht in seiner Alchymia (1595) von der Auflösung des Kamphers *) in Salpetersäure. Um oleum caphurae (statt Kampfersäure.

*) Des Kamphers soll zuerst Aetius, gegen das Ende des 5. Jahrhunderts, erwähnen. Lange Zeit waren die Ansichten über den Ursprung und die Natur desselben sehr irrig. Noch Agricola hielt ihn in seiner Abhandlung de

Kampherſäure. camphorae) zu bereiten, giebt er unter anderen folgende Vorſchrift: Nonnulli affundunt (caphurae) aquam fortem, et in arena calida modice calefaciunt, donec solvatur, et innatet caphura, separatur destillatione per retortam congruo calore. Separatur perfunditum vini spiritu vel aceto. Digeritur in balneo. Tandem destillatur. Solet autem hoc tandem iterum coire. Pro forti aqua interdum acetum destillatum aut vini alcool sumitur, et post digestionem in fimo fit destillatio. Daß der Kampher in dieſem Präparat, welches oft als Libav's Kampheröl bezeichnet wurde, unverändert durch die Salpeterſäure aufgelöſt ſei, bewies ſchon N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675) durch die Beobachtung, daß Waſſer den Kampher unverändert wieder daraus abſcheide. — Koſegarten, deſſen Dissertatio de camphora et partibus quae eam constituunt 1785 erſchien, verſuchte den Kampher durch wiederholte Behandlung mit Salpeterſäure möglichſt zu dephlogiſtiſiren, und erhielt ſo eine Säure, welche er zwar der Oxalſäure ähnlich fand, aber doch für eine eigenthümliche hielt. Dörrfurt erklärte in ſeiner »Abhandlung über den Kampher« (1793) dieſe Säure für Benzoëſäure; Bouillon-Lagrange*), welcher dieſen Gegenſtand 1797 gemeinſchaftlich mit Vauquelin bearbeitete, hielt ſie indeß für eigenthümlich, und dies bewies auch Bucholz 1809.

Korkſäure. Die Korkſäure entdeckte Brugnatelli 1787; den damaligen Anſichten gemäß glaubte er, ſie präexiſtire ſchon im Kork und dieſer beſtehe aus jener

---

natura eorum quae effluunt ex terra für ein ſublimirtes Erdharz; er ſagt, bei Reggio entſpringen warme Quellen, deren Waſſer nach Kampher rieche: olent enim praestantissimum bitumen, quod ardore ignis sublevatum camphoram Arabes appellant. Dieſelbe Anſicht ſpricht er in ſeiner Schrift de natura fossilium aus: Daß der Kampher von derſelben Art ſei, wie Erdharz und Erdöl, ſei höchſt wahrſcheinlich, und aus ſolchen Naturproducten werde auch wohl der Kampher durch Sublimation erhalten; der Behauptung Einiger, daß derſelbe eine Art Harz oder Gummi eines Baumes ſei, widerſprechen die Nachrichten, daß zu ſeiner Darſtellung Wärme angewandt werde, denn mittelſt dieſer ziehe man nicht aus den Pflanzen die edlen Beſtandtheile, ſondern aus den Foſſilien. — Daß der Kampher ſich in ſtarker Schwefelſäure mit bräunlichrother Farbe auflöſt, bemerkte Boyle, in einem Anhang zu ſeinen Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca (1681). —

*) E. J. B. Bouillon-Lagrange, 1764 geboren, wurde 1786 Apotheker zu Paris. Fourcroy übertrug ihm 1788 einen Theil ſeiner Vorleſungen an

eigenthümlichen Säure, Phlogiſton und ſehr weniger Erde, welche letztere Beſtandtheile unter Ausſcheidung der Korkſäure, durch Salpeterſäure entfernt werden können. Die Eigenthümlichkeit dieſer Säure wurde zunächſt durch Bouillon-Lagrange 1797 beſtätigt, welcher auch die Sublimirbarkeit derſelben entdeckte. Korkſäure.

Früher ſchon, ehe man ſolche organiſche Säuren mittelſt Salpeterſäure darzuſtellen gelernt hatte, waren einige andere durch die trockne Deſtillation organiſcher Subſtanzen bereitet worden. Dahin gehören namentlich die Benzoë- und die Bernſteinſäure.

Die trockne Deſtillation des Benzoëharzes wurde ſchon in dem 16. Jahrhundert verſucht; die Ausſagen jener Zeit erwähnen eines butterartigen Körpers, welcher dabei übergehe, aber ſie ſind zu unbeſtimmt, als daß ſich entſcheiden ließe, ob jene Bezeichnung auf die in der Wärme dem Fett gleichende Benzoëſäure, oder auf das bei der Deſtillation übergehende Oel, oder auf beides zuſammen geht. Hieronymus Roſello, welcher unter dem Namen Alexius Pedemontanus 1557 ein Werk de secretis veröffentlichte, erwähnt darin ſchon der Benzoëbutter. Libavius beſchreibt in ſeiner Alchymia (1595), wie Laser vel Benzoin zur Erlangung eines dicken Oeles deſtillirt werde; bei ſchwächerem Feuer gehe Waſſer, bei etwas ſtärkerem Oel über, ultimo exit instar mannae, gummi. Vigenère*), deſſen Traité du feu et du sel erſt nach dem Tode des Verfaſſers (1608) erſchien, erwähnt darin deutlicher der kryſtalliniſch ſublimirten Benzoëſäure; Benzoëſäure.

---

dem Athenäum. Später wurde er Feldapotheker Napoleon's, dann Profeſſor und endlich Director an der Ecole de pharmacie. Er ſtarb 1844. — Seine erſten Schriften betrafen hauptſächlich die Pharmacie; 1796—1797 erſchien »Vollſtändige Apothekerwiſſenſchaft, aus dem Franzöſiſchen überſetzt« (4 Bde.); 1802 ſein Manuel du Pharmacien (deutſche Ueberſetzung 1802). Sein Manuel d'un cours de chimie erſchien 1799 (2 Thle.; deutſche Ueberſetzung 1801—1803); ſein Tableau réunissant les propriétés physiques et chymiques des corps 1799.

*) Blaiſe de Vigenère war 1522 zu St. Pourçain im Bourbonnais geboren; er war Secretair bei mehreren hohen Perſonen, dem Ritter Bayard, dem Herzog von Nevers und Heinrich III. von Frankreich; er ſtarb zu Paris 1596.

Benzoëſäure. man ſoll zerkleinertes Benzoëharz mit Weingeiſt in eine Retorte thun, und dieſen bei gelindem Feuer überziehen; puis augmentant le feu par ses degrez, apparoistront infinies petites aiguilles et filamens, telles qu'ès dissolutions de plomb et de l'argent vif; dieſe Nadeln ſolle man bald herausnehmen, weil ſie ſonſt (bei zunehmender Hitze) wie Markfett (moëlle) ſchmelzen. Zu derſelben Zeit lehrte Turquet de Mayerne in ſeiner Pharmacopoea die Benzoëblumen aus Benzoëharz entweder mit einem Zuſatze von Sand in einer Glasretorte, oder ohne dieſen Zuſatz in einem irdenen Gefäße, auf welches ein Hut von Fließpapier gebunden werden ſolle, zu ſublimiren. Auf naſſem Wege ſtellte die Säure aus dem Benzoëharz zuerſt Ehrenfried Hagendorn, Arzt zu Görlitz, dar; wie er in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher 1671 berichtet, hatte er das Harz in Weingeiſt gelöſt und mit Waſſer niedergeſchlagen, um das damals als Cosmeticum beliebte Magisterium benzoës (ſonſt auch lac virginis genannt; vergl. Seite 342) darzuſtellen; aus der abgegoſſenen wäſſerig-ſpirituöſen Flüſſigkeit kryſtalliſirte nach einiger Zeit ein Salz, was er nach Geſchmack und Geruch mit den Benzoëblumen identiſch fand. — Daß die Benzoëblumen ſaurer Natur ſind, bemerkte ſchon N. Lemery in ſeinem Cours de chymie (1675; les fleurs de benjoin ont une acidité fort agréable); deutlicher ging dies aus den Verſuchen von Scheele hervor (welcher in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1775 die Benzoëſäure aus dem Harze mittelſt Kalkwaſſer auszuziehen und dann durch Salzſäure abzuſcheiden lehrte), und beſtimmt erwies es Lichtenſtein 1782.

Auf das Vorkommen der Benzoëſäure in anderen Subſtanzen, als dem Benzoëharze, wurde ſchon von dem Anfange des vorigen Jahrhunderts an geachtet. J. C. Lehmann berichtete 1709 in ſeiner Dissertatio de balsamo peruviano, bei der Zerlegung deſſelben Blumen erhalten zu haben, welche ſich den Benzoëblumen ähnlich verhielten. — H. M. Rouelle hatte ſchon 1776 behauptet, daß in dem Harne der Kühe und Kameele ein den Benzoëblumen analoges Salz enthalten ſei; Scheele gab 1785 an, aus dem ſeifenhaften Auszuge des Harns (wie er den Extract nannte, welchen er durch Behandlung von abgedampftem Harne mit Weingeiſt dargeſtellt hatte) mittelſt Salpeterſäure einen Körper erhalten zu haben, welcher in jeder Beziehung mit der Benzoëſäure übereingekommen ſei, und Fourcroy und Vauquelin ſuchten 1797 zu zeigen, daß der Harn der grasfreſſenden Vierfüßler Benzoëſäure enthalte. Dies wurde allgemein angenommen, bis

Liebig 1829 zeigte, daß hier eine ſtickſtoffhaltige Säure mit Benzoëſäure verwechſelt worden war; er unterſchied damals die Hippurſäure von der Benzoëſäure.

Bernſteinſäure.

Agricola ſpricht bereits in ſeiner Abhandlung de natura fossilium (1550) von der ſalzartigen Subſtanz, welche durch Deſtillation des Bernſteins erhalten werden kann. Von dem letzteren Körper, welcher von den Arabern auch mit dem perſiſchen Namen carabe bezeichnet werde (dieſe Benennung kommt auch oft noch bei ſpäteren, namentlich franzöſiſchen Schriftſtellern vor), ſagt er, er ſei ſicher ein Erdharz; dieſes beweiſe Mehreres, indicat etiam artificiosa illa coquendi ratio (die Deſtillation), qua vertitur partim in oleum sui coloris; partim in bitumen nigrum, quod attritu fit purpureum, quodque adeo simile est in Judaea nato (dem Judenpech oder Aſphalt), ut ab eo distingui non possit; partim in cinerem nigrum; partim denique in candidum quiddam et tenue, quod similitudinem quandam gerit speciemque salis. Libavius ſagt über dieſen Gegenſtand in ſeiner Alchymia (1595): Flos succini: mistis silicibus, spiritibusque humidis abstractis, flos elevatur; und wo er von der Bereitung des Bernſteinöles ſpricht: summo alembici sal crystalli instar adhaeret. Auch Oswald Croll erwähnt in ſeiner Basilica chymica (1608) des Bernſteinſalzes, und allen Späteren iſt es wohl bekannt.

Die früheren Anſichten über dieſen Körper waren ſich ſehr widerſprechend. Mehrere Chemiker glaubten, er ſei ein flüchtiges Alkali, welches ja aus vielen organiſchen Körpern durch die Hitze ausgetrieben werde; ſo namentlich Glaſer in ſeinem Traité de chymie (1663). Andere meinten, jene Subſtanz ſei vorzugsweiſe ſchwefelhaltig; ſo z. B. Willis in ſeiner Pharmaceutice rationalis (1675). Doch erkannte ſchon N. Lemery die Natur derſelben richtig; in ſeinem Cours de chymie (1675) ſagt er: J'ay reconnu que ce sel est acide, et semblable à celuy des plantes, qu'on appelle essentiel. Daß das Bernſteinſalz eine Säure ſei, bewieſen dann auch Barchuſen in ſeiner Pyrosophia (1696), Boulduc (1699 vor der Pariſer Akademie) und Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732). Der Letztere (etwas inconſequent, vergl. Seite 348) meinte ſogar, das Bernſteinſalz könne man wohl das einzige feſte ſaure Salz (Säure) nennen, da der Weinſtein zwar auch feſt und ſauer, aber für ein Salz doch faſt zu unlöslich in Waſſer ſei.

Bernsteinsäure. Die Nachfolger Lemery's stimmten diesem indeß nicht darin bei, das Bernsteinsalz für eine ähnliche Säure, wie die vegetabilischen, zu halten. Fr. Hoffmann — welcher in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) die Ansicht aussprach, der Bernstein könne wohl einen solchen Ursprung haben, daß Steinöl in vitriolische Gänge eingedrungen, und durch die hier vorgefundene Säure zu einem Harz verdickt worden sei — deutete darauf hin, das Bernsteinsalz möge wohl im Wesentlichen Vitriolsäure sein; dasselbe behauptete Neumann in seiner Chymia medica dogmatico-experimentalis. Bourdelin behauptete dagegen in den Memoiren der Pariser Akademie für 1742, das Bernsteinsalz enthalte Salzsäure, denn mit (unreinem) Salpeter verpufft gebe es regenerirtes Kochsalz, Schwefelsäure entwickle hieraus Salzsäure, und die Auflösung präcipitire die Queckſilber- und Silberſolution. Wie Pott anführt, gab es damals noch Andere, welche die Säure des Bernsteinsalzes für Salpetersäure hielten; er selbst aber zeigte in den Schriften der Berliner Akademie für 1753, daß alle diese Ansichten irrig seien, und daß die Bernsteinsäure eine eigenthümliche sei, welche am meisten Analogie mit den Pflanzensäuren habe. Es bestätigten dies die ausführlicheren Untersuchungen, welche J. G. Stockar von Neuforn aus Schaffhausen 1760 in seiner Dissertatio de succino veröffentlichte. Sofort hielt man die Bernsteinsäure für einen der näheren Bestandtheile des Bernsteins, welchen Bergman in seiner Sciagraphia (1782) als petroleum acido succini adunatum definirte.

Ameisensäure. Schon im 16. Jahrhundert hatte Brunfels, im Anfange des 17. Bauhin u. A. wahrgenommen, daß aus den Ameisenhaufen ein saurer Dunst aufsteigt, und daß blaue Pflanzenfarben darin roth werden. Die Säure, welche diese Erscheinungen hervorbringt, gewann zuerst durch Destillation der Engländer John Wray, dessen Versuche in den Philosophical Transactions für 1670 beschrieben sind; er verglich diese Säure bereits mit dem Essig, und fand, daß sie mit Blei eine Art Bleizucker und mit Eisen eine adstringirend schmeckende Flüssigkeit bilde. (Um dieselbe Zeit soll ein Deutscher, Samuel Fischer, die Ameisensäure durch Destillation dargestellt haben; genauere Auskunft über diese Angabe habe ich mir nicht ver-

schaffen können). Wray's Beobachtungen wurden bestätigt durch Urban Hiärne, dessen Acta et tentamina chymica in laboratorio Holmiensi peracta (1712) eine Abhandlung über diesen Gegenstand enthalten; Hiärne zeigte den sauren Charakter der durch Destillation der Ameisen zu erhaltenden Flüssigkeit auch dadurch, daß sie aus Schwefelleber Schwefel niederschlage. Auch Homberg sagt in einer Abhandlung über die Säure im Blut und in den übrigen Theilen der Thiere (in den Pariser Memoiren für 1712), kein Thier gebe bei der Destillation so viel Säure, als die Ameisen; er habe bei der Destillation eine so starke Säure erhalten, daß sie wie Weinessig geschmeckt habe. Marggraf veröffentlichte eine Untersuchung der Ameisensäure in den Schriften der Berliner Akademie für 1749; er ermittelte, daß sie salpetersaures Silber, Blei oder Queckſilber und salzsauren Kalk nicht fälle, und also weder Vitriol- noch Salzsäure sein könne; den Silberkalk löse sie auf, mit Queckſilberkalk digerirt reducire sie diesen. Verschiedene ameisensaure Salze stellte er dar, und schloß, diese Säure sei der Essigsäure zwar sehr ähnlich, aber doch in manchen Stücken davon verschieden. Die Ameisensäure wurde nun meist als eine eigenthümliche anerkannt, besonders nachdem Arvidson und Oehrn in einer Dissertatio de acido formicarum (1777) sie und ihre Salze genauer untersucht hatten. Andere Chemiker, namentlich Fourcroy und Vauquelin 1802, behaupteten, die Ameisensäure sei nur ein Gemisch aus Essigsäure und Aepfelsäure, was Suersen 1805 und Gehlen*) 1812 widerlegten. Ameisensäure.

Die künstliche Bildung von Ameisensäure aus anderen organischen

---

*) Adolph Ferdinand Gehlen war geboren zu Bütow in Pommern 1775. Er bestimmte sich dem Apothekerstande, und studirte längere Zeit in Königsberg, wo er als Doctor der Medicin promovirte. Von da ging er nach Berlin, wo er einige Zeit unter Klaproth arbeitete, und habilitirte sich dann als Lehrer der Chemie in Halle. 1807 folgte er einem Rufe als Mitglied der Akademie nach München, wo er 1815 an einer Vergiftung durch Arsenikwasserstoffgas starb. — Er war Herausgeber des »neuen allgemeinen Journals der Chemie« (1803 bis 1805; 6 Bde.) und des »Journals für die Chemie und Physik« (1806 bis 1810; 9 Bände), einzelner Jahrgänge des Berlinischen Jahrbuchs der Pharmacie, und des ersten Bandes des Repertoriums für die Pharmacie, welches Buchner seitdem fortsetzte. Von ihm erschien u. a. eine »Faßliche Anleitung zu der Erzeugung und Gewinnung des Salpeters (1812; zweite Auflage 1815), 1805 eine Uebersetzung von Berthollet's Elémens de l'art de teinture; und 1815 übersetzte er Berzelius' »Versuch, — — ein System der Mineralogie zu begründen«.

Ameisensäure. Substanzen war schon im vorigen Jahrhundert mehrmals ausgeführt worden, aber die entstehende Säure hatte man immer für Essigsäure gehalten. Scheele berichtete in seiner Untersuchung des Braunsteins (1774), dieser Körper gebe mit Zucker oder Gummi und Schwefelsäure erwärmt zur Entwicklung eines stechenden Dunstes Anlaß, welcher in einer Vorlage aufgefangen sich als wahrer Essig erweise; durch Erhitzen von Schwefelsäure, Zucker und Braunstein könne man reine Essigsäure darstellen. Von der Einwirkung der Weinsteinsäure auf den Braunstein sagte Scheele hier nur, es finde dabei ein starkes Aufbrausen Statt; Westrumb gab aber in seinen »Physikalisch-chemischen Abhandlungen« (1785) an, aus Weinsteinsäure könne man durch Dephlogistisirung mit Braunstein Essigsäure scheiden. Daß sich hier Ameisensäure bildet, entdeckte Döbereiner 1822, und gab Anweisung, wie diese Säure künstlich zu erhalten sei.

Milchsäure. Scheele entdeckte in der sauer gewordenen Milch eine besondere Säure, welche als acidum lactis oder galacticum, Milchsäure, bezeichnet wurde; er beschrieb ihre Eigenschaften in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1780. Diese Säure wurde von Anfang an häufig als mit anderen Säuren nahe übereinkommend betrachtet; Scheele machte sogleich auf ihre große Aehnlichkeit mit der Essigsäure aufmerksam; später, nach der Entdeckung der Aepfelsäure, hielt er die Milchsäure für mit dieser nahe übereinstimmend, und nur die Eigenschaften des Kalksalzes seien bei beiden verschieden. Die Eigenthümlichkeit der Milchsäure wurde jedoch anerkannt, bis Bouillon-Lagrange 1804 und Fourcroy und Vauquelin 1806 behaupteten, sie sei nur Essigsäure, welche mit thierischer Materie verbunden sei. Es wurde dies von vielen Chemikern angenommen, von anderen bestritten. Berzelius vertheidigte die Eigenthümlichkeit der Milchsäure, welche er 1808 in der Flüssigkeit der Muskeln entdeckte und später (1813) in noch mehreren thierischen Flüssigkeiten nachwies; 1822 neigte zwar auch er zu der Ansicht hin, die Milchsäure sei eine Verbindung von Essigsäure und thierischer Materie, 1827 aber sprach er sich gegen L. Gmelin dafür aus, die Milchsäure sei für eine eigenthümliche Säure zu halten, wenn auch als ihre näheren Bestandtheile Essigsäure und thierischer Stoff erwiesen werden sollten, da ja der letztere jedenfalls mit der ersteren in die Zusammensetzung der milchsauren Salze eingehe. Daß die Milchsäure eine besondere Säure sei, zeigte die Analyse derselben von Mitscherlich und Liebig

(1832); ein damit übereinſtimmendes Reſultat erhielten Pelouze und J. Gay-Luſſac 1833, welche auch die Identität zwiſchen der Milchſäure und der ſogenannten Nancyſäure beſtätigten. Braconnot zu Nancy hatte nämlich 1813, wo die Exiſtenz einer eigenthümlichen Milchſäure von vielen Chemikern als widerlegt betrachtet wurde, bemerkt, daß Reis mit Waſſer, Runkelrübenſaft und ähnliche Körper unter Bildung einer beſonderen Säure ſauer werden, welche er nach ſeinem Wohnort als acide nanceique bezeichnete; daß dieſe Säure Milchſäure ſei, erkannte A. Vogel in München 1818. Milchſäure.

Ueber die Säure des Citronenſaftes, auf welche man ſchon ſehr frühe achten mußte, iſt mir erſt aus dem 13. Jahrhundert eine Erwähnung von Seiten eines Chemikers bekannt; Vincentius Bellovacenſis ſagt in dem Speculum naturale: Solutiva corporum multa sunt, ut aqua limonum, vel pomorum citrinorum, quae dicuntur melangoli, vel arangii, distillata per filtrum. In ähnlicher Weiſe, die Säure auch nur nach ihrer auflöſenden Wirkung betrachtend, ſagt auch noch Boerhave in ſeinen Elementis chemiae (1732), es gebe ſehr ſtarke vegetabiliſche Säuren, quum succus recens aurantii, citrei limonii, plumbum, stannum, cuprum, ferrum dissolvat, satisque fortiter calcinare queat, aeque quam fossilia acida. — Die Citronenſäure wurde mit anderen vegetabiliſchen Säuren verwechſelt; N. Lemery hielt ſie für Weinſtein, und meinte, bei der Bereitung des Extrait de Mars aperitif aus Eiſenroſt, Waſſer, Moſt und Citronenſaft wirken les sucs tartareux du raisin et des limons; Stahl hielt ſie für Eſſigſäure. Daß ſie hiervon verſchieden ſei, zeigte Retzius in den Schriften der Stockholmer Akademie für 1776; er gab hier eine Unterſuchung der Säuren in den Tamarinden und in dem Citronenſaft; von beiden ſtellte er das Kalkſalz dar, und ſchied aus dem mit Tamarinden bereiteten durch Schwefelſäure eine kryſtalliſirbare Säure, die er als identiſch mit der Weinſteinſäure betrachtete; die Säure aus dem Citronenſaft iſolirte er nicht, gab aber an, ſie unterſcheide ſich von der Weinſteinſäure dadurch, daß ſie nicht ein im Waſſer ſchwerlösliches Kaliſalz bilde, und von der Eſſigſäure darin, daß ihr Bleiſalz in Waſſer unlöslich ſei. Die kryſtalliſirte Citronenſäure und ihre Darſtellung beſchrieb zuerſt Scheele 1784. Citronenſäure.

Den Saft von ſauren Birnen betrachtete bereits Geber (vergl. Seite 331) als eine Säure oder auflöſende Flüſſigkeit. Der auflöſenden Kraft, Aepfelſäure.

Aepfelsäure. welche der Aepfelsaft auf Metalle hat, bediente man sich schon im 16. Jahrhundert zur Darstellung von Arzneimitteln; Libavius beschreibt in seiner Alchymia (1595) die Methode, Extracte zu bereiten, indem man die zu extrahirenden Körper in ausgehöhlte Aepfel bringe, und die Tinctura Martis pomata ist seit jener Zeit bekannt. Libavius spricht auch in der angeführten Schrift von dem Saft, welchen die »baccae ericae bacciferae (Mehlbeer vocant Germani)« geben; succus evadit ruber, et acidum quid sapit. — Daß der Aepfelsaft mit Natron ein eigenthümliches Salz bilde, berichtete Donald Monro in den Philosophical Transactions für 1767. Scheele zeigte 1785, daß der Saft der Rauchbeeren (ribes grossularia) neben Citronensäure eine andere Säure enthalte, welche ein im Wasser löslicheres Kalksalz, als die erstere Säure, bilde, und welche sich in dem Saft der sauren Aepfel reichlich finde, weshalb er sie Aepfelsäure nannte. Er zeigte ihren Unterschied von der Citronensäure, und bestimmte für viele Pflanzen, ob sie eine oder beide Säuren enthalten. — Zunächst untersuchte sie vorzüglich Vauquelin (vergl. Theil I, Seite 353), dessen Beobachtungen wesentlich dazu beitrugen, die Eigenthümlichkeit der Aepfelsäure anerkennen zu lassen; Bouillon-Lagrange und A. Vogel behaupteten dagegen 1807, die Aepfelsäure sei nur eine Mischung von Essigsäure und Extractivstoff. — Daß die Säure, welche Donovan 1815 aus den Vogelbeeren erhalten, und als eine eigenthümliche Vogelbeersäure (acide sorbique) genannt hatte, reinere Aepfelsäure sei, zeigte Braconnot 1818.

Gallussäure. Die Alten*) kannten die Eigenschaft des Saftes der Gall- und Granatäpfel, mit gewissen (eisenhaltigen) Substanzen eine schwarze Färbung zu geben, und bedienten sich derselben als einer Reaction zur chemischen Prüfung (vergl. Theil II, Seite 51). Daß Galläpfelsaft mit eisenhaltigen Substanzen schwarze Färbung giebt, wußte Paracelsus; daß der Saft von Eichen, Erlen, Galläpfeln u. a. sowohl eisenhaltige, wie kupferhaltige Lösungen dunkel färbt, Libavius um 1600 (vergl. Theil II, Seite 56); daß Galläpfeltinctur überhaupt die verschiedenen Metalle mit

*) Des Leders wird in den Schriften der Alten so oft erwähnt, daß an ihrer Bekanntschaft mit diesem Product nicht gezweifelt werden kann. Doch ist mir keine nähere Angabe über die von den Alten befolgte Methode, zu gerben, oder über die Substanzen, welche hierzu besonders brauchbar sind, bekannt.

verſchiedener Farbe niederſchlägt, Tachenius 1666 (vergl. Theil II, Seite 57). Daß viele Pflanzen den Stoff in ſich ſchließen, welcher Eiſenlöſung ſchwärzt, wurde beſonders gegen das Ende des 17. und den Anfang des 18. Jahrhunderts bekannt. Tachenius kannte bereits mehrere ſolcher Pflanzen (vergl. weiter unten); Boyle nennt in ſeinen Memoirs for the natural experimental history of mineral waters (1685) in dieſer Beziehung Gallåpfel, Eichenlaub, Granatåpfel, getrocknete Roſen, Myrobalanen, Blauholz und andere adſtringirende Pflanzen, Fr. Hoffmann ſagt in ſeiner Schrift de elementis aquarum mineralium recte dijudicandis et examinandis, daſſelbe, wie Gallåpfel, leiſten in Rückſicht auf das Schwärzen eiſenhaltiger Waſſer auch folia quercus, flores balaustiorum, cortices granatorum, extractum herbae thee et tormentillae. Gallusſäure.

Obgleich ſchon Geber den Granatåpfelſaft zu den Säuren gerechnet zu haben ſcheint (vergl. Seite 331), waltete doch lange die Anſicht vor, der Gallåpfelſaft ſchlage durch einen Gehalt an Alkali das Eiſen und andere Metalle nieder. So meinte Tachenius in ſeinem Hippocrates chymicus (1666), indem er die Wirkung anderer adſtringirender Pflanzen mit der der Gallåpfel verglich: Simili alcali volatili, et occulto, abundant quam plurima vegetabilia, ut sempervivum majus, salvia, granatorum cortices, quae omnia (mit ſchwefelſaurem Eiſen zuſammengebracht) vitrioli acidum absumunt et colcothar dejiciunt plus minus nigrum. Aehnlicher Anſicht war L. Lemery in einer Abhandlung, welche in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1707 ſteht, und über die Vitriolarten und die Entſtehung der Dinte handelt; auch er meinte, die Gallåpfel ſeien abſorbirender (alkaliſcher Natur), und deshalb werde durch ſie das Eiſen aus ſeiner Löſung ausgefållt, und ſei dann darin mit ſeiner natürlichen, das ſei der ſchwarzen, Farbe enthalten. Daß die Gallåpfel als abſorbirende Subſtanz wirken, laſſe ſich daraus erweiſen, daß ſie zu Metallöſungen geſetzt dieſe ebenſo niederſchlagen, wie Weinſteinſalz, Salmiakgeiſt, Kalkwaſſer u. dergl. Dieſe letzteren Subſtanzen fållen nach Lemery das Eiſen deshalb nicht ſchwarz, weil ſie des ſchwefeligen Beſtandtheiles entbehren, welcher in den Gallåpfeln enthalten ſei, und ohne welchen ein abſorbirender Stoff die Säure den Zwiſchenräumen des Eiſens nicht vollſtändig entziehen könne; Beweis dafür ſei, daß jene abſorbirenden Körper mit Schwefel verbunden (Kali- oder Kalkſchwefelleber) den Eiſenvitriol wirklich ſchwarz fållen. — Dieſer Meinung entgegen vermuthete zuerſt Bergman in ſeinen Anmerkungen zu

Gallussäure. Scheffer's Vorlesungen (1775), in den adstringirenden Substanzen möge eine vegetabilische Säure enthalten sein, und Morveau, Maret und Durande gaben wirklich in den von ihnen (1777) herausgegebenen Elemens de chymie an, bei der trocknen Destillation von Galläpfeln sublimire ein Körper, welcher die Eisenauflösungen schwärze, und sich als eine wahre Säure erweise. Retzius suchte dann (Prolegomena in pharmacologiam regni vegetabilis; 1783) diese Säure auf die Art reiner zu erhalten, daß er den abgedampften Galläpfelextract mit kaltem Wasser behandelte; der Auszug brause nun mit kohlensauren Alkalien, und zeige die Eigenschaften einer Säure. 1786 gab endlich Scheele die Methode an, den wässerigen Extract der Galläpfel der Luft auszusetzen, und aus dem sich bildenden Bodensatz durch Umkrystallisiren die reinere Gallussäure darzustellen. — Auch die Eigenthümlichkeit dieser Säure bezweifelte Bouillon-Lagrange 1806, und hielt es für wahrscheinlich, daß dieselbe aus Essigsäure, Gerbestoff und Extractivstoff bestehe.

Scheele machte schon darauf aufmerksam, daß die Gallussäure bei der trocknen Destillation einen Sublimat gebe, welcher gleichfalls den Eisenvitriol niederschlage; er berichtet diesen letzteren Umstand als etwas Merkwürdiges, und scheint also den Sublimat nicht für eigentliche Gallussäure gehalten zu haben. Dies schlossen auch nach Scheele's Versuchen mehrere andere Chemiker; so Bertholle t in seiner Statique chimique (1803). Andere hielten die sublimirte Säure für reine Gallussäure; so Fourcroy schon 1794 in seinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie, und die meisten Chemiker, namentlich Berzelius 1814, welcher zuerst die quantitative Zusammensetzung der Gallussäure zu bestimmen suchte. Einen Unterschied zwischen der sublimirten und der eigentlichen Gallussäure fand Braconnot 1831, was Pelouze 1833 bestätigte.

Gerbesäure. Die (zuerst als Tannin oder Gerbestoff benannte) Gerbesäure unterschieden Deyeux (1793) und bestimmter Seguin (1795) als einen eigenthümlichen Körper.

Honigsteinsäure. Eines als Honigstein bezeichneten Minerals wird schon in mineralogischen Schriften des 16. Jahrhunderts erwähnt; »Melitites, Honigstein« nennt Agricola in dem worterklärenden Register zu seinen mineralogischen Werken; in seiner Schrift de ortu et causis subterraneorum sagt er davon: ex saxo calcis oritur gypsum, melitites, galactites, aliique lapides,

und in ſeiner Abhandlung de natura fossilium: ex saxis calcis, sed cinereis, gignitur galactites et melitites; quorum uterque cinereus est; uterque cotibus attritus reddit lacteum succum, ex quo galactites nomen invenit; utriusque succus est dulcis, verum dulcior melititae, atque iccirco a melle propter similitudinem saporis est appellatus. — Das hier als Honigſtein benannte Mineral war alſo offenbar ein ganz anderes, als das jetzt ſo bezeichnete; das letztere wurde erſt gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts zu Artern in Thüringen aufgefunden, und von Werner als eigenthümlich bekannt gemacht und benannt. — Den eigenthümlichen Honigſtein unterſuchten zuerſt Abich und Lampadius 1797; der Erſtere glaubte darin Kohlenſäure, Thonerde und Waſſer mit etwas Benzoëſäure und Eiſenoxyd zu finden, der Letztere ſehr viel (über 85 Procent) Kohlenſtoff nebſt Thonerde, Kieſelerde und Waſſer. Klaproth entdeckte 1799, daß der Honigſtein das Alaunerdeſalz einer eigenthümlichen Säure ſei, welche den vegetabiliſchen Säuren nahe komme. Honigſteinſäure.

Die Unterſuchung des Berlinerblaus bildete den Ausgangspunkt zur Erkenntniß der Blauſäure und des Cyans und ſeiner Verbindungen. Blauſäure; Cyan.

Von der Entdeckung des Berlinerblaus gaben zuerſt die Miscellanea Berolinensia 1710 Nachricht. Die hier mitgetheilte kurze notitia coerulei Berolinensis nuper inventi beſpricht zuerſt, daß man bisher nur ſchlechte oder ſehr theure blaue Farben beſeſſen habe; vor einigen Jahren ſei aber das Berlinerblau erfunden worden, das jetzt bekannt zu machen ſei. Es wird nun die Schönheit der Farbe deſſelben gelobt, und angeführt, daß es zu jeder Art der Malerei brauchbar ſei; es wird erinnert, daß man zwei Sorten, dunkleres und helleres habe, und ſchließlich verſichert, es ſei ganz unſchädlich, und kein Arſenik darin enthalten; ohne Gefahr könne man Zuckerwaaren damit färben, und beim Malen den Pinſel durch die Lippen ziehen. Zu verkaufen ſei es bei dem Buchhändler der Berliner Akademie; es koſte nur den zehnten Theil des Preiſes des beſten Ultramarins. Das war die erſte Nachricht von dem Berlinerblau; über Entdecker und Zubereitung wird hier Nichts geſagt. Entdeckung des Berlinerblaus.

Genauere Auskunft über dieſe Entdeckung gab Stahl in ſeinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731). Nach ihm beruhte die erſte Wahrnehmung jener Farbe auf einem glücklichen

Entdeckung des Berlinerblaus.

Zufall. Ein Farbenkünstler Diesbach wollte Florentinerlack bereiten durch Niederschlagen eines Absuds von Cochenille mit Alaun und etwas Eisenvitriol durch fixes Alkali; er bat den bekannten Alchemisten Dippel*), ihm zu diesem Zweck etwas von dem Kali zu überlassen, über welches Dippel das nach ihm benannte thierische Oel zur Reinigung mehrmals destillirt, und das er dann als unbrauchbar bei Seite gestellt hatte. Bei Anwendung dieses Alkali's erhielt Diesbach statt des erwarteten rothen Pigments ein blaues; er theilte die Beobachtung an Dippel mit, welcher sogleich einsah, die Bildung der blauen Farbe müsse auf der Einwirkung des gebrauchten Alkali's auf den Eisenvitriol beruhen. Dippel bereitete sein thierisches Oel aus Blut, und so wurde als die erste Darstellung von Berlinerblau die gefunden, Alkali mit Blut zu calciniren, und Eisenvitriollösung damit niederzuschlagen.

Die Bereitung des Berlinerblaus blieb Geheimniß, bis sie der Engländer Woodward in den Philosophical Transactions 1724 veröffentlichte. (Die hier gegebene Vorschrift ist, gleiche Theile Weinstein und Salpeter verpuffen zu lassen, das entstehende Alkali mit getrocknetem Rindsblut zu calciniren, auszulaugen, und mit der erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von Eisenvitriol und Alaun zu fällen. Es bilde sich ein grünlicher Niederschlag, der auf Zusatz von Salzsäure blau werde.) Noch in demselben Jahre zeigte sein Landsmann John Brown, daß auch Fleisch mit Alkali calcinirt Blutlauge giebt, und 1725 bewies St. F. Geoffroy, daß außer Blut noch viele andere Körper zur Darstellung des Berlinerblaus anwendbar sind, namentlich Wolle und pulverisirtes gebranntes Hirschhorn, und er zweifelte nicht daran, daß man alle anderen thierischen Substanzen dazu gebrauchen könne.

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

Darüber, was die neue Farbe eigentlich sei, hatte man zu jener Zeit sonderbare Ansichten. Der Engländer John Brown meinte 1725, das Eisen in dem Vitriol sei es, was eigentlich die blaue Farbe gebe; das Rinds-

*) Johann Conrad Dippel war 1673 auf dem Frankenstein im Odenwald geboren. Zuerst widmete er sich der Theologie, von welcher er aber durch die Alchemie bald abgezogen wurde. Er trieb sich viel umher, und starb als dänischer Kanzleirath 1734. Seine chemischen, oder vielmehr alchemistischen Schriften, welche er unter dem Namen Christianus Democritus herausgab, sind folgende: »Wegweiser zum verlorenen Licht und Recht« u. s. w. (1704); »Chymischer Versuch zu destilliren« (1729); »Aufrichtiger Protestant« u. s. w. (1733) u. a.

blut und das Alkali dienten nur dazu, die Eigenſchaft des Eiſens, blau zu färben, hervortreten zu laſſen; Berlinerblau ſei die Erde des Alauns, die durch einen Beſtandtheil des Eiſens blau gefärbt ſei. Dieſer Anſicht pflichtete St. F. Geoffroy 1725 bei; er glaubte, im Eiſen befinde ſich ein erdharziger Beſtandtheil (une partie bitumineuse), welchem die blaue Farbe eigenthümlich ſei, wie dies daraus hervorgehe, daß der Stahl bei dem Erhitzen, où ce bitume rarefié par la chaleur du feu est un peu élevé à la surface du métal, blau anlaufe. Er hielt das mit Blut calcinirte Alkali für eine Art Seife, welche thieriſches Oel enthalte. Bei der Vermiſchung der Blutlauge mit der Löſung von Vitriol und Alaun vereinige ſich die Säure dieſer Salze mit dem zugeſetzten Alkali, die Erden des Vitriols und des Alauns fallen nieder, die letztere gefärbt durch das Bitumen des Eiſens, welches durch das thieriſche Oel aufgenommen und mit dieſer Erde verbunden worden ſei. Die gefärbte Alaunerde ſei blau, aber wegen der Beimiſchung von gelber Eiſenerde ſehe der Niederſchlag grün aus; Salzſäure nehme die Eiſenerde und die nicht gefärbte Erde des Alauns auf und laſſe nur die blau gefärbte Erde zurück (il ne reste plus que la terre alumineuse, qui étoit chargée du bitume bleu du fer); das ſei das Berlinerblau. In einer anderen Abhandlung von demſelben Jahre verließ Geoffroy dieſe Theorie, inſofern die Färbung auf einer Uebertragung des Bitumens des Eiſens mittelſt thieriſchen Oeles vor ſich gehen ſollte; er äußerte ſich jetzt nur ſehr allgemein, das Alkali erhalte die Eigenſchaft, mit Vitriol und Alaun einen blau werdenden Niederſchlag hervorzubringen, dadurch, daß ſich Phlogiſton (le principe inflammable) in großer Menge in ihm anhäufe.

Frühere Anſichten über die Conſtitution des Berlinerblaus.

Cl. J. Geoffroy ſtellte 1743 folgende Anſicht auf: Reines Alkali würde aus der Löſung von Vitriol und Alaun nur Eiſenerde und Erde des Alauns niederſchlagen. Durch das Calciniren mit Blut miſche man dem Alkali Brennbares zu (er bezeichnet dies noch als soufre animal oder principe sulfureux (vergl. Theil III, Seite 115); dieſes reducire etwas Eiſen bei der Fällung; das gefällte fein zertheilte Eiſen ſehe für ſich ſchwarz aus, aber durch die Erde des Alauns zertheilt, blau; die Zumiſchung von gelber Eiſenerde mache den Niederſchlag grün; dieſe Eiſenerde werde durch die Salzſäure entfernt, qui laisse net le mars revifié sur la terre de l'alun dont les surfaces se trouvent alors disposées de telle sorte qu'elles réfléchissent les rayons bleus. Geoffroy giebt hier auch an, daß man den

Frühere Ansichten über die Constitution des Berlinerblaus.

Niederschlag von Vitriol und Alaun mit Blutlauge auch durch etwas Salpetersäure blau machen könne, daß auch ohne Zusatz von aller Säure nach der Präcipitation sich ein blauer Niederschlag erhalten lasse, und daß dies besonders gelinge, wenn man einen Eisenvitriol anwende, der lange aufgelöst gewesen sei, und aus welchem sich Eisenerde abgesetzt habe (eisenoxydhaltigen Vitriol). — Die Blutlauge nennt er auch un alkali rendu sulfureux par une matière animale; was dem Alkali hier zugemischt sei, lasse sich am besten mit dem Phosphor vergleichen; in dem Berlinerblau sei ein principe sulfureux extrait des matières animales, subtilisé par le feu, réuni à des parties ferrugineuses extrêmement divisées et joint à une terre absorbante. Geoffroy erwähnt noch, daß das Berlinerblau bei dem Erhitzen in verschlossenen Gefäßen flüchtiges Laugensalz entwickele.

Eine ähnliche Ansicht äußerte der Franzose Menon 1747 und 1749; auch nach ihm kommt die blaue Farbe dem Eisen wesentlich zu; Berlinerblau sei Eisen, welches durch das Brennbare der Blutlauge von aller salzartigen Materie genau geschieden sei, und Erde aus dem Alaun, deren Farbe die dunkle des Eisens etwas heller werden lasse.

Die eben besprochenen Meinungen gingen schon zum Theil dahin, daß das Alkali bei dem Calciniren mit Blut brennbare Bestandtheile aufnehme, phlogistisirt werde. Diese Ansicht führte Macquer weiter aus; seine erste Abhandlung über das Berlinerblau (1749) beschäftigte sich vorzüglich mit der Anwendung desselben in der Färberei, seine zweite (1752) untersuchte die Bestandtheile dieses Farbenmaterials. Macquer zeigte hier zuerst gegen die früher manchmal geäußerte Meinung, wonach nur der brennbare Bestandtheil des Eisens in dem Berlinerblau enthalten sein sollte, daß dieses Metall ganz darin enthalten ist; sodann beschrieb er, wie Alkali auf diesen Körper einwirkt.

Entdeckung des Blutlaugensalzes.

Er fand, daß dabei Eisenkalk zurückbleibt, und daß das Alkali eine Substanz aufnimmt, die es zum Theil neutralisirt; wenig Alkali mit überschüssigem Berlinerblau gekocht, wurde neutral, und die Flüssigkeit fällte Eisenlösungen blau. Macquer zeigte noch, daß der Alaun und die in ihm enthaltene Erde zur Bildung des Berlinerblaus nichts beitragen; er erklärte dieses Pigment für Eisen, das durch einen besonderen Stoff blau gefärbt sei; dieser Stoff sei brennbarer Natur, phlogistonartig; daher der Name phlogistisirtes Alkali für dasjenige, mit welchem dieser Stoff nach Macquer's Verfahren verbunden worden ist.

Das so erhaltene phlogistisirte Alkali (das Blutlaugensalz) hielt man

lange für eisenfrei, oder doch das darin befindliche Eisen nur für eine Verunreinigung. Darauf, daß die nach Macquer's Vorschrift erhaltene Flüssigkeit eisenhaltig ist, machte Baumé 1773 aufmerksam, und gab an, daß sie auf Zusatz von Essig einen sich bläuenden Niederschlag bilde. Mehrere Methoden wurden zu jener Zeit veröffentlicht, nach welchen man dem Macquer'schen phlogistisirten Alkali den Eisengehalt ganz entziehen könne, was damals als eine um so wichtigere Aufgabe erschien, da man sich dieser Verbindung, nach Bergman's Vorschlag, bedienen wollte, Eisen behufs der quantitativen Bestimmung damit auszufällen, bis endlich Berthollet 1787 zeigte, daß das reine nach Macquer's Verfahren bereitete Blutlaugensalz Eisen als wesentlichen Bestandtheil enthält. Entdeckung des Blutlaugensalzes.

Daß sich dieses Salz, das Kaliumeisencyanür oder Ferrocyankalium, in fester Gestalt darstellen läßt, erwähnen zuerst Sage in seiner Mineralogie docimastique 1772, und Bergman in seinen Anmerkungen zu den von ihm herausgegebenen Vorlesungen Scheffer's 1775. Scheele gab 1784 an, dieses Salz durch starken Weingeist aus seiner Auflösung zu fällen. — Daß statt des Kali's zur Bereitung des phlogistisirten Alkali's aus Berlinerblau auch flüchtiges Alkali dienen kann, zeigte Meyer in Osnabrück schon 1764 in seinen »Chymischen Versuchen zur näheren Erkenntniß des ungelöschten Kalkes« u. s. w.; die entstehende Verbindung (Ammoniumeisencyanür) wurde als flüchtige Blutlauge benannt.

Betrachten wir jetzt, wie sich die Kenntniß des Stoffes, welcher der Blutlauge und dem Berlinerblau eigenthümlich ist, weiter entwickelte. Bisher war er meist als ein verbrennlicher oder phlogistonartiger Körper betrachtet worden (weil man später das Phlogiston für identisch mit dem Wasserstoffgas hielt, erklärte de la Metherie in seinem Essai sur l'air pur 1785 die Blutlauge für Alkali, welches mit brennbarer Luft verbunden sei); 1772 meinte Sage in seinen Elemens de mineralogie docimastique, jener Stoff sei nichts Anderes als Phosphorsäure; das folgende Jahr unterschied er ihn von der Phosphorsäure ganz allgemein als eine thierische Säure. Guyton de Morveau 1772 und Bergman 1775 hielten diesen Stoff gleichfalls für eine Säure, aber keiner ermittelte etwas über ihre Constitution. 1784 erklärte Westrumb die Blutlauge für eine Mischung aus einem thierischen Oel, einer besonderen salmiakartigen Substanz und einer Säure, die an das Alkali gebunden sei, und 1786 behauptete er, der eigenthümliche färbende Stoff in der Blutlauge sei eine Verbindung von Phosphorsäure, Ansichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz.

Ansichten über das färbende Princip in dem Berlinerblau und dem Blutlaugensalz.

flüchtigem Alkali und Phlogiston, er sei eine Art destillirbarer flüchtiger Phosphorseife.

Diese Ansicht fand in Deutschland Anhänger, aber nur so lange, bis das antiphlogistische System auch hier die Oberhand bekam und man die Untersuchungen der Antiphlogistiker, welche hier bisher oft wenig geachtet worden waren, besser würdigte. Da trat denn auch Westrumb's Ansicht zurück vor den Resultaten, welche Berthollet gefunden hatte; Berthollet's Untersuchungen selbst aber ging eine wichtige Arbeit von Scheele voraus, über welche zuerst zu berichten ist.

Entdeckung der Blausäure.

Diese Arbeit wurde in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1782 und 1783 publicirt. Scheele fand, daß sich das färbende Princip der Blutlauge oder des Blutlaugensalzes isoliren läßt, wenn man diese Körper mit Schwefelsäure destillirt. Er zeigte, daß hier eine Luftart übergeht, welche entzündlich ist, vom Wasser absorbirt wird. und den Eisenkalk, der sich auf einem erst mit Eisenvitriollösung und dann mit Alkali benetzten Papiere befindet, blau färbt. Dieser Körper erhielt die Benennung Berlinerblausäure, abgekürzt Blausäure (Bergman nannte sie acidum coerulei berolinensis oder acidum tingens, Guyton de Morveau acide prussique, Hermbstädt zootische Säure). — Scheele zog aus den Beobachtungen, daß die gasförmige Blausäure bei der Verbrennung Luftsäure (Kohlensäure) giebt, daß die blausauren Salze bei der Destillation flüchtiges Alkali geben, und daß vegetabilische Kohle und Alkali nicht für sich, wohl aber wenn Salmiak auf sie in der Hitze einwirkt, Blutlauge bilden, die Schlußfolgerung, die Blausäure bestehe aus flüchtigem Laugensalze und Kohlenstoff (oder aus flüchtigem Laugensalze, Luftsäure und Phlogiston). Bei dieser Untersuchung entdeckte Scheele auch das Cyanqueckſilber, indem er Berlinerblau mit Queckſilberoxyd kochte. Er erhielt Cyanammonium, indem er das mit Berlinerblau digerirte Ammoniak destillirte; nach seiner Angabe erhält man in der Vorlage flüchtiges Alkali, mit dem färbenden Stoffe des Berlinerblaus geschwängert. Er gab auch an, man erhalte es durch Destillation trocknen Ochsenblutes. Er beobachtete, daß die Verbindung, welche man durch Vereinigung der Blausäure mit wässerigem Kali erhält, sich durch die Wärme leicht zersetzt. Er scheint bereits vermuthet zu haben, daß in dem Berlinerblau verschiedene Eisenkalke (verschiedene Oxydationsstufen des Eisens) enthalten sind, und daß in der Macquer'schen Blutlauge unvollkommener Eisenkalk (Eisenoxydul) enthalten ist.

Untersuchung der Blausäure.

Berthollet führte diese Untersuchungen 1787 weiter fort. Er zeigte zuerst, wie schon oben erwähnt wurde, daß in dem sogenannten phlogistisirten Alkali (dem Kaliumeisencyanür) neben Blausäure und Alkali auch Eisen enthalten ist; er fand, daß Chlor bei seiner Einwirkung auf Blausäure Salzsäure bildet, und daß eine andere flüchtigere Verbindung von durchdringenderem Geruche entsteht, die er für oxydirte Blausäure hielt. Er fand als Zersetzungsproducte der blausauren Salze Ammoniak und Kohlensäure, und betrachtete hiernach die Blausäure als aus Stickstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff zusammengesetzt (diese Ansicht fand Unterstützung in Clouet's Versuchen [1791], welche die schon von Scheele wahrgenommene Bildung der Blausäure bei Einwirkung des Ammoniaks auf glühende Kohle bestätigten). Berthollet glaubte, die Blausäure enthalte keinen Sauerstoff, weniger aber auf directe Versuche gestützt, als auf theoretische Betrachtungen; unwahrscheinlich sei es, daß Sauerstoff darin enthalten sei, da noch andere Stoffe zugegen seien (Kohlenstoff und Wasserstoff), welche große Neigung haben, mit dem Sauerstoff besondere Verbindungen einzugehen, und da die Blausäure eine ziemlich hohe Temperatur ohne Zersetzung ertragen könne; keinenfalls sei so viel Sauerstoff in ihr enthalten, daß er allen darin vorhandenen Kohlenstoff oxydiren könne, denn bei der Destillation des Berlinerblaus erhalte man kohlenwasserstoffhaltiges Gas.

Vauquelin und Fourcroy entdeckten bald darauf, daß sich Blausäure bei der Behandlung vieler organischer Stoffe mit Salpetersäure bildet, und der Letztere zog daraus den Schluß, die Salpetersäure liefere hierbei den Sauerstoff als einen der zur Entstehung der Blausäure nothwendigen Bestandtheile. In seiner Statique chimique (1803) ließ Berthollet die Frage unentschieden, zog aber doch vor, die Blausäure unter der Voraussetzung abzuhandeln, daß sie keinen Sauerstoff enthalte. Ihre Entstehung erklärte er folgendermaßen: durch das Calciniren von Alkali mit thierischen Substanzen bilde sich eine Verbindung von Kohle und Stickstoff (charbon azoté), welche sich mit dem Alkali vereinige; es entstehe eine Zusammensetzung, welche der Schwefelleber vergleichbar sei, und mit Wasser in Berührung dieses ähnlich wie die Schwefelleber zersetze; nach Berthollet tritt der Wasserstoff des Wassers an die Verbindung von Kohle und Stickstoff und bildet Blausäure (nebst etwas Ammoniak), und der Sauerstoff des Wassers oxydirt einen anderen Theil Kohle zu Kohlensäure. — Berthollet machte hier noch darauf aufmerksam, daß die Blausäure selbst kaum den Namen

Untersuchung der Blausäure.

einer Säure verdiene, daß sie aber durch Verbindung mit oxydirtem Eisen zu einem Körper werde, der weit mehr Analogie mit den anderen Säuren zeige.

In demselben Jahre, wo Berthollet diese Ansichten aussprach (1803), legte auch Curaudau dem Pariser Institut eine Abhandlung über die Blausäure vor. Auch er betrachtete das mit thierischen Substanzen calcinirte Alkali als eine Verbindung von Kohlenstoff und Stickstoff mit Alkali, welche mit Wasser in Berührung dieses zersetze und Blausäure bilde. Die Blausäure selbst (die Verbindung aus Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff), sei aber keine Säure, sondern ein Radical (er schlug dafür den Namen Prussire vor), welches unter der Einwirkung von Metalloxyden durch den Sauerstoffgehalt derselben erst zu einer Säure werde. Deshalb neutralisire die Blausäure für sich das Kali nicht, wohl aber die mit oxydirtem Eisen verbundene.

Auch Proust arbeitete zu jener Zeit über diesen Gegenstand. Er zeigte 1799, daß die niedrigste Oxydationsstufe des Eisens durch Blutlaugensalz weiß niedergeschlagen wird, und daß der Niederschlag sich erst blau färbt, wenn das Eisen in ihm sich höher oxydirt. Berthollet bestritt dies in seiner Statique chimique, und behauptete, der weiße Niederschlag aus Eisenvitriollösung mit Blutlaugensalz könne auch ohne Aufnahme von Sauerstoff sich blau färben; seine Erklärung, wie dies geschehen soll, ist mir nicht ganz klar; er scheint zu glauben, ein weißer Niederschlag bilde sich hier, wenn nur wenig Wasser zugegen sei, und dieser enthalte dann Schwefelsäure, ein blauer bilde sich bei Gegenwart von vielem Wasser, und dies sei reineres blausaures Eisen. 1806 zeigte Proust, daß das Eisenoxydul aus dem Blutlaugensalz die Blausäure nicht verläßt, wenn sie durch Wahlverwandtschaft von einer Basis auf eine andere übertragen wird, und daß es auch in dem Berlinerblau enthalten ist. Auch er erklärte die Blausäure für eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff, deren Zusammensetzungsverhältniß aber noch unbekannt sei.

Vollständiger noch lehrte viele blausaure Verbindungen Ittner*) kennen durch seine »Beiträge zur Geschichte der Blausäure« (1809). Er erhielt die wasserfreie Blausäure in Gasgestalt; aus der Zersetzung der wäs-

*) Franz von Ittner starb 1821, 35 Jahre alt, als Professor der Chemie und Mineralogie zu Freiburg im Breisgau.

ferigen Blausäure, welche in stickstoffhaltige Kohle und Ammoniak zerfalle, schloß auch er, daß ihre Bestandtheile Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff seien. Er betrachtete die Verbindungen des Eisenoxyduls mit Blausäure und anderen Basen als Doppelsalze. Durch ihn wurden die giftigen Eigenschaften der Blausäure außer Zweifel gesetzt *). Untersuchung der Blausäure.

Die von Berthollet bereits angedeutete Ansicht, die Blausäure werde durch Verbindung mit oxydirtem Eisen zu einer stärkeren Säure, wurde von Robert Porret wieder aufgenommen, von welchem die Schriften der Royal society zu London für 1814 und 1815 zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand enthalten. Porret behauptete hier, die sogenannten blausauren Doppelsalze, welche Eisenoxydul enthalten, seien als einfache Salze zu betrachten, deren Säure aus den Bestandtheilen der Blausäure und aus Eisenoxydul zusammengesetzt sei. Diese Säure nannte er Ferruretted-Chyazic-Acid, um ihre Bestandtheile zu bezeichnen (aus C [arbon], hy [drogen], az [ot] zusammengesetzt). Ebenso wie das Eisenoxydul habe auch der Schwefel das Vermögen, mit den Bestandtheilen der Blausäure eine stärkere Säure zu bilden; das Product dieser Vereinigung, die Schwefelblausäure, nannte er Sulphuretted-Chyazic-Acid. (Die Schwefelblausäure wurde durch Porret zuerst bestimmter bekannt; daß blausaure Salze unter gewissen Umständen das Vermögen erhalten können, Eisenoxydlösungen roth zu färben, war schon früher beobachtet worden, namentlich von Winterl 1790 [welcher annahm, es wirke hier eine eigenthümliche Säure, die Blutsäure], von Bucholz 1798, von Rink 1804, u. A. — Porret erhielt diese Säure zuerst 1808, als er Schwefelkalium und Berlinerblau mit einander kochte. Entdeckung der Schwefelblausäure.

*) Dioskorides und andere Schriftsteller des Alterthums erwähnen bereits der giftigen Wirkung der bitteren Mandeln auf Thiere. Poli lehrte 1713 aus Kirschlorbeerblättern ein betäubendes flüchtiges Oel bereiten; das Kirschlorbeerwasser wandte zuerst der Engländer Baylies 1773 als Heilmittel innerlich an. Scheele und die zunächst auf ihn folgenden Chemiker, welche über die Blausäure arbeiteten, erkannten die Giftigkeit dieses Körpers nicht. Die Aehnlichkeit in dem Geruche des Bittermandelwassers und der Blausäure leiteten auf den Gedanken, daß der erstere Körper Blausäure enthalte, und Bohm in Berlin wies diese 1802 wirklich darin nach, was Gehlen und Schrader bestätigten. Gehlen äußerte 1803, jene Wasser möchten ihre Wirksamkeit dem Gehalt an Blausäure verdanken, und Schrader rechtfertigte in demselben Jahre diese Vermuthung, indem er fand, daß Vögel durch flüssige oder dampfförmige Blausäure schnell getödtet werden. Umfassendere Versuche stellten dann Ittner und nach ihm viele Andere an.

Entdeckung der Schwefelblausäure.

Er fand, daß sich hierbei ein Körper bildet, aus welchem durch oxydirende Mittel wieder Blausäure entsteht, und da er ihn auch durch Desoxygenation derselben erhalten zu haben glaubte, so nannte er ihn 1809 prussous acid [blauige Säure oder desoxygenirte Blausäure]. 1814 bestimmte er ihre qualitative Zusammensetzung richtig, aber er vermochte nicht, die quantitative richtig auszumitteln, ebenso wenig wie Grotthuß, welcher diese Säure [er nannte sie Anthrazothionsäure, von ἄνθραξ, Kohle, Azot und θεῖον, Schwefel] 1818 untersuchte; dies geschah erst durch Berzelius 1820.)

Entdeckung des Cyans.

Unmittelbar auf Porret's Untersuchungen folgten die von Gay-Lussac, welche über die Zusammensetzung der Blausäure und der bis dahin als blausaure Salze angesehenen Verbindungen das hellste Licht verbreiteten, und für die organische Chemie noch dadurch besonders wichtig wurden, daß sie zuerst die Existenz eines zusammengesetzten Körpers außer Zweifel setzten, welcher sich doch ganz wie ein chemisch einfacher verhält. — Schon 1811 hatte Gay-Lussac die reine Blausäure im tropfbar-flüssigen Zustande dargestellt, und ihre physikalischen Eigenschaften genau untersucht, ohne aber damals etwas über ihre Zusammensetzung zu äußern. 1815 publicirte er seine Analyse der Blausäure, welche die Abwesenheit des Sauerstoffs in der Mischung dieses Körpers darthat. Er verglich diese Säure mit dem Schwefelwasserstoff, und behauptete, sie sei die Wasserstoffverbindung eines zusammengesetzten Radicals, welches er Cyanogène (von κύανος, blau, und γεννάω, erzeugen) nannte; die bisher als wasserfreie blausaure Salze betrachteten Körper seien Verbindungen jenes Radicals mit Metallen. Er lehrte das Cyan im isolirten Zustande darstellen, und zeigte, daß der von Berthollet bei Einwirkung des Chlors auf Blausäure wahrgenommene und als oxygenirte Blausäure bezeichnete Körper Chlorcyan sei.

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

Die späteren Entdeckungen über die Cyanverbindungen können hier nur kurze Erwähnung finden, und nur die wichtigsten sind hier zu berühren. — Berzelius zeigte 1819, daß sich alle eisenhaltigen blausauren Salze als Doppelcyanüre betrachten lassen. — Das Jodcyan entdeckte Wöhler 1821. — Vauquelin hatte schon 1818 vermuthet, daß bei der Einwirkung des Cyans auf wässerige Alkalien sich eine Verbindung von Cyan mit Sauerstoff bilde; Wöhler wies 1822 die Existenz einer solchen Cyansäure nach, und bestimmte ihre Zusammensetzung. — Das rothe Cyaneisenkalium (Ferridcyankalium) und die aus demselben sich ableitenden Verbindungen entdeckte L. Gmelin 1822. — Faraday condensirte das Cyan 1823. —

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

Gay-Lussac vertheidigte 1823 die Ansicht, in den schon länger bekannten eisenhaltigen Cyansalzen (den Ferrocyanverbindungen) sei eine eigenthümliche eisenhaltige Säure enthalten, die er als die Wasserstoffsäure eines zusammengesetzten Radicals, des Cyanoferre, betrachtete. — Von den Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff wurde die mit dem kleineren Gehalt an Schwefelwasserstoff durch Gay-Lussac 1815, die mit dem größeren durch Wöhler 1824 entdeckt. — Die Verbindung von Schwefelcyanwasserstoff und Schwefelwasserstoff entdeckte Zeise 1824. — Das Schwefelcyan isolirte Liebig 1829, und untersuchte die Zersetzungsproducte desselben, des Schwefelcyanammoniums u. a. 1834.

Bereits 1800 hatte Edward Howard das detonirende Queckſilberpräparat entdeckt, welches man durch Behandlung des Queckſilbers mittelſt Salpeterſäure und Weingeiſt erhält, und bald darauf derſelbe und 1802 Brugnatelli das auf ähnliche Weiſe bereitete Knallſilber. Howard glaubte, das ſo erhaltene Knallqueckſilber enthalte Salpeteräther und oxalſaures Queckſilberoxyd mit einem Ueberſchuß an Sauerſtoff, Brugnatelli hielt das Knallſilber für oxalſaures Silber. Von dem Knallſilber behauptete Descotils 1807, es enthalte Ammoniak und einen vegetabiliſchen Stoff in ſeiner Miſchung. Später betrachtete man beide Körper als Doppelſalze von Oxalſäure, Ammoniak und Metalloxyd. Liebig, welcher dieſe Präparate ſeit 1822 unterſuchte, erkannte ſie als Salze einer beſonderen Säure, die er als Knallſäure bezeichnete, und deren Zuſammenſetzung er 1823 auszumitteln ſuchte; genauer geſchah dies 1824 in einer von ihm und Gay-Lussac gemeinſchaftlich ausgeführten Unterſuchung, wo dieſe Chemiker für die Knallſäure genau dieſelbe Zuſammenſetzung fanden, wie ſie Wöhler 1822 für die Cyanſäure ermittelt hatte.. Da zu jener Zeit die Exiſtenz iſomerer Körper noch nicht erkannt war, ſo glaubte man nicht annehmen zu können, daß zwei Säuren von ſo verſchiedenen Eigenſchaften gleich zuſammengeſetzt ſeien; Liebig vermuthete 1825, die Cyanſäure möge weniger Sauerſtoff enthalten, was Wöhler indeß in demſelben Jahre widerlegte, und Liebig ſelbſt beſtätigte 1826, daß das knallſaure und das cyanſaure Silberoxyd gleich zuſammengeſetzt ſind. — Serullas *) entdeckte 1827

*) George Simon Serullas war 1774 zu Poncin, einem kleinen Dorfe im Departement de l'Ain, nahe bei Nantua, geboren. 1793 trat er als Apotheker in die franzöſiſche Armee ein, und blieb in dieſer Stellung bis

Weitere Untersuchung des Cyans und seiner Verbindungen.

das feste Chlorcyan; seine Zusammensetzung ermittelte er 1828, und zeigte, daß es durch Erhitzen mit Wasser eine Verbindung des Cyans mit Sauerstoff bildet; er hielt diese für reicher an Sauerstoff, als die Cyansäure. Wöhler zeigte 1829, daß die von Serullas entdeckte Säure auch erhalten wird bei der Destillation der Harnsäure *) und bei dem Erhitzen von Harnstoff **). Auf Serullas' Angabe hin wurde die von ihm entdeckte

---

1814, wo er Professor an dem Hôpital militaire d'instruction zu Metz wurde. 1829 wurde er, an Vauquelin's Stelle, zum Mitglied der Pariser Akademie ernannt. Er starb 1832.

Harnsäure.

*) Die Harnsteine wurden zuerst von Paracelsus unter dem chemischen Gesichtspunkte betrachtet, welcher ihre Entstehung dem Niederfallen des Weinsteins verglich (vergl. Theil I, Seite 101). Van Helmont begnügte sich nicht damit, eine Theorie über ihre Bildung aufzustellen (er glaubte, diese sei analog der des Niederschlages, welchen eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit rectificirtem Weingeist hervorbringt; vergl. Theil I, Seite 126), sondern unterwarf sie auch einer chemischen Untersuchung; wie er in seinem Tractat de lithiasi (1644) berichtet, erhielt er daraus durch trockne Destillation flüchtiges Alkali, eine gelbe krystallinische Masse, welche sich im Halse der Retorte ansetzte, etwas brenzliches Oel und Kohle. Aehnliche Erfahrungen machten andere Chemiker, von denen einige die Entstehung von Oel leugneten. Die Untersuchungen auf nassem Wege, welche frühere Chemiker anstellten, boten nichts besonders Belehrendes, bis Scheele 1776 Harnsteine untersuchte, welche in Aetzkali löslich waren, und daraus durch Säuren wieder niedergeschlagen wurden; er bemerkte auch, daß sie sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Salpetergas und Kohlensäure lösten, und daß diese Lösung bei dem Abdampfen einen rothen Rückstand ließ. Scheele erklärte diese Steine an einer Stelle für ein öliges Salz, worin die Säure einige Ueberhand habe, an einer anderen geradezu für eine neue feste Säure. Gleichzeitig hatte auch Bergman einen Harnstein untersucht, und ebenfalls die rothe Farbe bemerkt, welche durch die Behandlung mit Salpetersäure entsteht. — Die Harnsäure wurde zuerst als Blasensteinsäure (acide lithique) bezeichnet; die jetzt gebräuchlichen Benennungen veranlaßte Pearson 1797, indem er dafür die Benennung uric oxide vorschlug, wofür Fourcroy 1799 acide urique brauchte. — Scheele bemerkte schon, daß die Harnsäure bei der trocknen Destillation einen sauren Sublimat giebt, welchen er mit Bernsteinsäure verglich; Pearson verglich denselben (1797) mit Benzoësäure; Fourcroy hielt ihn dann für identisch mit der Harnsäure; W. Henry später für eine eigenthümliche Säure, was Lassaigne und Chevallier 1820 bestätigten (sie gaben dafür den Namen acide pyro-urique), aber ohne die Zusammensetzung richtig zu ermitteln.

Harnstoff.

**) H. M. Rouelle fand in einer Untersuchung des Harns, welche er in dem Journal de Médecine 1773 publicirte, daß der Harn nach dem Abdampfen und nach dem Auskrystallisiren der unorganischen Salze eine extractartige

Säure als Cyanſäure, die von Wöhler unterſuchte als cyanige Säure bezeichnet. Liebig und Wöhler fanden 1830, daß beide dieſelbe Zuſammenſetzung haben, und ſie ermittelten genauer die Beziehungen zwiſchen dieſen Körpern; was früher als Cyanſäure bezeichnet worden war, erhielt jetzt dieſen Namen wieder, und die zuerſt von Serullas aufgefundene Säure wurde nun als Cyanurſäure bezeichnet.

Subſtanz hinterlaſſe, von welcher ein Theil auch in Weingeiſt löslich ſei, der andere nicht. Er nannte den erſteren matière savoneuse, den letzteren matière extractive. Von der erſteren gab er an, ſie nicht ganz frei von Salzſäure erhalten zu haben; ſie ſei kryſtalliſirbar, zerfließlich und liefere bei der Deſtillation flüchtiges Alkali, etwas Oel und Salmiak. Scheele berichtete in ſeiner Abhandlung über die Aepfelſäure (1785), in der ſeifenartigen Materie des Harns ſei Benzoëſäure und flüchtiges Alkali enthalten, und er ſcheint geglaubt zu haben, der bei der Erhitzung jener Materie ſublimirende Körper ſei Benzoëſäure. — Genauer bekannt wurde der Harnſtoff durch Fourcroy und Vauquelin (1799); ſie bezeichneten ihn als urée (Harnſtoff). Seine künſtliche Darſtellung entdeckte Wöhler 1828.

Fett, Oel und daraus erhaltene Verbindungen.

Früheste Kenntniße über die Fette.

Ueber die früheſten Wahrnehmungen des Fettes der Thiere und über ſeine Benutzung läßt ſich nichts angeben; in ſehr alter Zeit wußte man auch ſchon aus den Vegetabilien die fetten Oele zu ziehen. In den älteſten Schriften des alten Teſtaments wird des Oeles erwähnt. Die Angaben von Dioskorides und Plinius beweiſen, daß den Griechen und Römern in dem 1. Jahrhundert nach Chr. außer dem Olivenöl noch mehrere andere fette Oele bekannt waren, das Ricinusöl, das Mandelöl, das Nußöl u. a. Zur Darſtellung der Oele im Allgemeinen bediente man ſich damals zweier Methoden: des Auspreſſens, und des Kochens mit Waſſer, wo ſich Oel oben abſchied. — Der Butter erwähnen auf eine unzweifelhafte Weiſe zuerſt Herodot und Hippokrates im 5. Jahrhundert vor Chr.; beide berichten, bei den Scythen werde die Pferdemilch ſtark geſchüttelt oder in Bewegung geſetzt, und was ſich oben abſcheide, abgeſondert; der letztere braucht für dieſe Subſtanz bereits die Benennung *βούτυρον* (Butter). Dioskorides giebt an, preiswürdige Butter werde aus der fetteſten Milch, z. B. aus der Schafmilch, bereitet, auch aus der Ziegenmilch, indem die Milch in einem Gefäße bewegt werde, bis ſich das Fett ſondere; die Butter könne man ſtatt des Oeles zur Zubereitung von Gemüſen brauchen. Auch daß die Butter, wie anderes Fett, brennbar iſt, war damals erkannt; Dioskorides ſpricht von dem Ruß der Butter, der erhalten werde durch Verbrennen derſelben in einer Lampe, als von einem Arzneimittel.

Verſeifung.

Die Operation, welche das meiſte Licht auf die chemiſche Natur aller dieſer Fette geworfen hat, iſt die Verſeifung, und dieſe war auch ſchon in alten Zeiten bekannt. Die Stellen der Ueberſetzungen der Schriften des

alten Teſtaments, welche das Wort Seife enthalten, beweiſen zwar Nichts für eine ſo frühe Kenntniß derſelben, denn nach der beſtimmten Ausſage Sprachkundiger bedeutet das, was die Ueberſetzer durch Seife wiedergaben, eigentlich alkaliſche Lauge oder den ſeifenartigen Saft einer Pflanze. Selbſt Dioskorides, im 1. Jahrhundert nach Chr., ſcheint die Seife noch nicht gekannt zu haben. Doch ſpricht er von einem Präparate, deſſen hier zu erwähnen iſt; wo er von der Rebenaſche handelt, ſagt er, ſie ſei in Verbindung (eigentlich verſchmiert) mit Fett oder Oel gut zum äußerlichen Gebrauche für mehrere Gebrechen. Auch war er wohl damit bekannt, daß ſich Natron mit Oel verbinden läßt (vergl. Seite 26). Plinius kannte die Seife; unter mehreren erweichenden oder zertheilenden äußerlichen Heilmitteln nennt er auch sevum caprinum cum calce; er fährt weiter fort: prodest et sapo; Galliarum hoc inventum rutilandis capillis. Fit ex sebo et cinere. Optimus fagino et caprino; duobus modis, spissus ac liquidus; uterque apud Germanos majore in usu viris quam feminis. Seife aus Buchenaſche und Ziegenfett war alſo damals bekannt, ſcheint aber hauptſächlich als haarverſchönerndes Mittel angewandt worden zu ſein. Die Unterſcheidung von harter und weicher Seife deutet darauf hin, daß Natron- und Kaliſeife damals ſchon bereitet wurden. — In der Schrift de simplicibus medicaminibus, welche man dem Galen (im 2. Jahrhundert nach Chr.) beilegt, wird angegeben, Seife mache man aus Rinder-, Ziegen- oder Hammelfett und Aſchenlauge mit Kalk; die beſte ſei die deutſche, denn ſie ſei am reinſten und gewiſſermaßen am fetteſten; dann folge die galliſche; jede Seife wirke (als Heilmittel) erweichend, und könne auch allen Schmutz von dem Körper und von Kleidern hinwegbringen. — Daß die deutſche Seife hier als fettere (weichere) von der galliſchen unterſchieden wurde, hatte wohl darin ſeinen Grund, daß die erſtere mit Alkali aus der Aſche von Binnenlandpflanzen (Kali), die letztere mit Alkali von Seepflanzen-Aſche (Natron) bereitet wurde.

Verſeifung.

Den Alten war auch bekannt, daß die Fette mit dem Bleioxyd Pflaſter bilden. Dioskorides giebt an, Bleioxyd (μολύβδαινα) werde mit Oel gekocht leberfarbig, und man miſche es zu fetten Pflaſtern. Vollſtändiger berichtet Plinius: Molybdaena cocta cum oleo, jecinoris colorem trahit. — — Usus in liparas, ad lenienda refrigerandaque hulcera; emplastrisque, quae non alligantur. — — Compositio ejus est libris tribus, et cerae libra una, olei tribus heminis. — Uebrigens ſollen ſchon

Pflaſterbildung.

Pflasterbildung.

früher die Aegypter bleiweißhaltige Pflaster gekannt haben; berühmt war auch im Alterthume ein bleiweißhaltiges Pflaster, dessen Erfinder der letzte pergamenische König Attalus (starb 133 vor Chr.) gewesen sein soll; die Entdeckung des Diachylonpflasters (aus Bleiglätte und Oel) wird auch einem zu Rom gegen die Mitte des 1. Jahrhunderts nach Chr. lebenden Arzte Menekrates zugeschrieben.

Frühere Ansichten über die Constitution der Seife und des Fettes.

Die Ansicht, welche lange über die Seifenbildung herrschte, war die, es vereinige sich dabei das ganze Fett mit dem Alkali. Ueber die Constitution des ersteren waren die Meinungen getheilt; einige Chemiker schlossen daraus, daß das Fett in längerer Berührung mit Metallen diese angreife, auf einen Säuregehalt desselben; auch daraus, daß sich das Fett mit Alkali verbinde, zog man denselben Schluß. Dies behauptete z. B. Tachenius in seinem Hippocrates chymicus (1666), aber es wurde auch widersprochen. Stahl in seinem Specimen Becherianum (1702) meinte z. B., Diejenigen haben Unrecht, welche behaupten, Oel enthalte eine Säure, weil es Kupfer angreife; mit demselben Rechte könne man sagen, Oel enthalte ein Alkali, denn auch dieses greife Kupfer an. Stahl scheint mehr zu der Ansicht hinzuneigen, welche Becher in seiner Physica subterranea (1669) aufgestellt hatte, Oel bestehe aus Luft, Wasser und Erde, was man durch die Erscheinungen bei der Destillation beweisen könne. Viele Chemiker des 17. und 18. Jahrhunderts sprechen noch von der Säure im Fette; zum Theil verstehen sie darunter die hypothetische elementare Säure, zum Theil stützen sie sich dabei darauf, daß man bei der Destillation des Fettes eine Säure erhalte. — Daß sich Fett nicht allein mit Alkalien, sondern auch mit Erden und metallischen Substanzen verbinden könne, suchte Berthollet in den Memoiren der Pariser Akademie für 1780 zu zeigen; durch Vermischung von gewöhnlicher Seife mit Auflösungen von Erd- oder Metallsalzen stellte er viele solcher Verbindungen dar.

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte.

Wenig wurde eine Erscheinung beachtet, und dann falsch erklärt, welche schon in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts beobachtet worden war; daß nämlich das aus einer Seife durch Säure abgeschiedene Fett andere Eigenschaften zeigt, als dasjenige, welches zu der Bereitung der Seife angewandt worden war. Cl. J. Geoffroy berichtete schon in den Memoiren der Pariser Akademie für 1741, daß, wenn man Seife durch Säure zerlege,

das ausgeschiedene fette Oel viel löslicher in Weingeist sei, als es sich vorher erwiesen habe. Die fetten Oele bestehen nach ihm aus einem eigentlich öligen und aus einem gummiartigen Bestandtheile; dieser verursache ihre Unauflöslichkeit in Weingeist, jener die in Wasser. Baumöl oder ein anderes fettes Oel werde in Weingeist auflöslicher, wenn man es über Kalk destillire, welcher den gummiartigen Bestandtheil an sich ziehe. — Aehnlicher Ansicht war Macquer, welcher in den Memoiren derselben Akademie für 1745 eine Abhandlung über die Ursache der verschiedenen Auflöslichkeit der Oele in Weingeist veröffentlichte. Er glaubte, der Bestandtheil, welcher ein Oel in Weingeist auflöslich mache, sei die Säure, und je mehr freie Säure ein Oel enthalte, um so löslicher in Weingeist sei es. Die Säure im Oel könne durch Destilliren zum Theil frei gemacht werden (und deshalb seien destillirte Fette löslicher in Weingeist), oder durch Kochen mit Alkali und nachherigen Zusatz einer anderen Säure (nur der Säuregehalt der Fette mache sie mit Alkalien verbindbar), oder durch Einwirkung einer Mineralsäure (wie denn Baumöl durch Schwefelsäure oder rauchende Salpetersäure in einen löslicheren Körper verwandelt werde). Später indeß wurden diese Wahrnehmungen weniger verfolgt; Macquer selbst meinte 1778 in seinem Dictionnaire de chymie (wo er als Bestandtheile der Oele Phlogiston, Säure, Wasser und Erde angiebt, und den größeren Säuregehalt der festen Fette als die Ursache ihrer festen Consistenz betrachtet), Oel erleide durch die Verbindung mit den Alkalien wenige oder gar keine Veränderung, denn durch jede Säure könne man es wieder aus der Seife scheiden, und dann habe es beinahe ganz dieselben Eigenschaften, wie vor seinem Eintreten in die Verbindung.

Wahrnehmungen, daß das aus Seife abgeschiedene Fett andere Eigenschaften hat, als das unverseifte.

So blieben die näheren Bestandtheile des Fettes unerforscht; auf die entfernteren schloß man aus den Zersetzungsproducten bei der trocknen Destillation oder bei der Verbrennung. So wollte Crell 1778 quantitativ bestimmen, aus wieviel Säure, Oel und Kohle oder Erde verschiedene Fettarten zusammengesetzt seien; so behauptete Scheele in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777), die Oele seien aus Phlogiston, Kohlensäure und Wasser (d. i. dem Grundstoff der Brennbarkeit und den Verbrennungsproducten) zusammengesetzt. — Daß Lavoisier das Olivenöl für einen Kohlenwasserstoff hielt, wurde schon Seite 254 mitgetheilt.

In dem Anfange dieses Jahrhunderts unterschied man die verschiedenen Arten von Fett nicht als verschiedene Verbindungen weniger näherer Bestand-

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

Unterscheidung der verschiedenen Fettarten.

theile, sondern als einfachere organische Verbindungen, die unter einander ebenso verschieden seien, wie es etwa die verschiedenen Arten von Zucker sind. Als Unterscheidungsgründe dienten die Herkunft und die Consistenz; man unterschied fette Oele, und zwar schmierig bleibende und trocknende, Pflanzenbutter, Wachs, Thran, Schmalz, Thierbutter, Talg. Auf eine eigenthümliche fette Materie in den Gallensteinen machte Gren 1788 aufmerksam; Fourcroy stellte später diese Substanz, den Wallrath und das in den Fettleichen gebildete Fett*) zu einer besonderen Klasse zusammen, welche er Adipocire (Fettwachs; adeps, Fett, cera, Wachs) nannte (Chevreul zeigte nachher die Verschiedenheit dieser drei Körper, und benannte das Gallenfett als Cholesterin). Bucholz unterschied den Amberstoff (Amberfett, Ambreïn) 1809 als eigenthümlich. John versuchte, die näheren Bestandtheile eines hierher gehörigen Körpers zu ermitteln, indem er 1812 das Wachs mittelst Weingeist in Cerin und Myricin zerlegte. — Es wurde stets noch angenommen, das verseifbare Fett verbinde sich unverändert mit den Alkalien zu Seifen, und mit Bleioxyd zu Bleipflaster; doch neigten einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts zu der Ansicht hin, bei dem Kochen des Fettes mit Bleioxyd nehme das erstere Sauerstoff aus dem letzteren oder aus der Atmosphäre auf. Ohne Einfluß auf die Theorie der Verseifung

Entdeckung des Glycerins.

blieb die von Scheele schon 1783 gemachte Entdeckung, daß bei der Einwirkung von Bleioxyd auf Baumöl eine eigenthümliche süße Substanz ausgeschieden wird, welche mit Salpetersäure behandelt Zuckersäure (Kleesäure) giebt. 1784 zeigte Scheele, daß diese Substanz auch in anderen Oelen, selbst in dem Schweinefett und in der Butter, enthalten sei, und daß man sie syrupförmig erhalten könne; von dem Zucker sei sie verschieden, da sie nicht krystallisirbar sei, nicht gähre, sich gegen eine Lösung von Kali in Weingeist anders verhalte, u. s. w. Scheele selbst erkannte nicht, wie wichtig die Entdeckung dieses Körpers für die Erklärung der Seifenbildung ist; er gab an, auch aus Oel, welches er aus Seife durch Vitriolsäure abgeschieden habe, mittelst Bleioxyd den süßen Körper erhalten zu haben. Richtiger, aber auch

*) In der Sammlung von Boyle's Werken findet sich ein an diesen gerichteter, von Oldenburg, dem ersten Secretair der royal society, geschriebener Brief, in welchem bereits des Adipocire's aus Leichen erwähnt wird; Howard habe ein Stück von dem Fette vorgezeigt, welches sich in dem Grabe eines vor dreißig Jahren verstorbenen Mannes an der Stelle des Bauches desselben gefunden habe.

ohne Anwendung auf die Erkenntniß der Constitution der Fette, war eine andere Beobachtung Scheele's, daß nämlich solches Fett, welches aus Bleipflaster durch Vitriolsäure abgeschieden ist, mit dem Bleioxyd sogleich, noch ehe die Mischung zum Kochen kommt, eine Verbindung eingeht; Scheele hebt hier auch hervor, daß er hierbei nur sehr wenig von der süßen Substanz erhalten habe. — Ebenso blieben die Wahrnehmungen Fremy's (1807) ohne Einfluß; auch dieser fand, daß die aus dem Bleipflaster durch Säuren geschiedene Materie sich durch größere Löslichkeit in Weingeist und schnellere Verbindbarkeit mit Bleioxydhydrat vom gewöhnlichen Fett unterscheide.

Chevreul's Untersuchungen über die Fette.

1811 begannen die Untersuchungen Chevreul's, welche über die Constitution der Fette und über die Seifenbildung das hellste Licht verbreiteten. Chevreul fand damals, daß bei der Einwirkung der stärkeren Salzbasen auf das Fett aus diesem besondere Säuren entstehen. 1813 zeigte er, daß die Schweinefettseife durch Alkali und zwei fette Substanzen von sauren Eigenschaften gebildet ist, durch ein festes Fett, welches er Margarine (nach dem perlmutterartigen Aussehen der Kaliverbindung; μάργαρος, die Perlmuschel), und durch ein flüssiges, welches er vorläufig graisse fluide nannte; er beobachtete noch, daß bei der Verseifung außer diesen zwei Substanzen Glycerin gebildet werde. 1814 fand er, daß die Verseifung ohne Mitwirkung des Sauerstoffs, ohne die Erzeugung von Kohlensäure oder Essigsäure vor sich geht, und daß Margarine, flüssiges Fett und Glycerin die wesentlichen Verseifungsproducte sind. Er wollte wissen, ob diese Körper schon fertig gebildet in dem unverseiften Fett enthalten sind, und versuchte deshalb, das letztere mittelst Alkohol zu analysiren. Es gelang ihm, es (das Schweinefett) auf diese Weise in zwei fette Substanzen zu zerlegen, die hauptsächlich dem Schmelzpunkt nach verschieden waren; er zeigte, daß die so erhaltenen fetten Substanzen nicht die Eigenschaften der durch Verseifung dargestellten Fette haben, sondern daß sie den natürlich vorkommenden Fetten ähnlich seien, und daß sie sich mit denselben Erscheinungen wie diese verseifen. Damals fand er auch für das Olivenöl, daß es zwei fette Substanzen enthalte; eine, welche leichter schmelzbar sei als die Margarine aus dem Schweineschmalz, und eine, welche große Uebereinstimmung mit dem flüssigen Fette aus dem Schweineschmalz zeige. 1815 untersuchte er genauer die Verbindungsverhältnisse der Margarine und des flüssigen Fettes,

Chevreul's Untersuchungen über die Fette.

und stellte mit beiden viele salzartige Verbindungen dar. 1816 war er in seinen Forschungen weit genug gekommen, um die Verseifung als auf der Verbindung von Alkali mit den sauren Substanzen im Fett und als auf der Ausscheidung von Glycerin beruhend zu erklären; jene saure Substanzen bezeichnete er nun als acide margarique und acide oléique. Schon 1815 hatte er auch den Wallrath untersucht, und darin eine eigenthümliche feste Säure, acide cetique, zu finden geglaubt; 1816 fing er an, viele Fettarten, das Menschen-, Rinder-, Tiger-, Hammel-, Panther-, Jaguar-, Gänsefett zu untersuchen, und er betrachtete ihre Consistenz als beruhend auf dem Verhältniß des darin enthaltenen festen und flüssigen Fettes*), welche beide Substanzen er jetzt Stearin (von στέαρ, Talg) und Elain (von ἔλαιον, Oel) nannte; gleicher Ableitung sich bedienend, führte er für das Fett im Wallrath die Bezeichnung Cetin und andere Benennungen ein. 1818 zeigte er, daß die im Wallrath enthaltene, von ihm zuerst als eigenthümlich betrachtete, feste fette Säure mit der Margarinsäure übereinstimme. Er beschrieb auch damals das Aethal, welchen Namen (aus den Anfangsbuchstaben von Aether und Alkohol gebildet) er dieser Substanz nach Untersuchung ihrer quantitativen Zusammensetzung beilegte, weil sie sich, ähnlich wie Aether und Alkohol, als aus ölbildendem Gas und Wasser zusammengesetzt betrachten lasse. Eine flüchtige fette Säure, die Delphinsäure, entdeckte er 1817 in dem Delphinthran; 1818 untersuchte er die Butter, und fand auch hier flüchtige Säuren; 1823 unterschied er von der Buttersäure genauer die begleitenden Säuren, Capron- und Caprinsäure, und entdeckte er die Hircinsäure. 1820 unterschied er die weniger schmelzbare Säure aus dem Fett, welche er bisher allgemein als Margarin oder Margarinsäure bezeichnet hatte, in zwei durch ihren Schmelzpunkt verschiedene Säuren, acide margarique und acide margareux, welche letztere er später acide stéarique nannte. 1821 begann er die Elementarconstitution der von ihm entdeckten Körper zu untersuchen; damals widerlegte er auch die Ansicht, das bei der Behandlung von Fibrin und anderen anscheinend fettfreien thierischen Substanzen mit Alkohol zum Vorschein kommende Fett sei als ein Product anzusehen; 1823 widerlegte er auch, daß aus Muskelfleisch durch Salpetersäure Fett gebildet werde. — Die Resultate seiner Untersuchungen stellte

*) Gleichzeitig stellte Braconnot diese Betrachtung auf für die vegetabilischen Fette, deren leichter schmelzbarer Bestandtheil durch diesen als huile absolu, der festere als suif absolu bezeichnet wurde.

Chevreul zusammen in seinen Recherches chimiques sur les corps gras d'origine animale (1823).

Ueber einige Eigenschaften der Seife und des Oeles.

Daß sich die medicinische Seife in dem dreifachen Gewichte Weingeist löse, und die Auflösung bei niedriger Temperatur zu einer durchscheinenden Masse gestehe, zeigte Cl. J. Geoffroy in den Pariser Memoiren für 1741. — Bergman führte den Gebrauch des Seifenspiritus zur Untersuchung von Mineralwasser ein.

Daß die Oele Harz auflösen, wußten die Alten; Plinius spricht von der Bereitung von Heilmitteln durch Auflösen von Harz in Oel, und sagt außerdem ganz bestimmt: Resina omnis dissolvitur oleo. — Die Auflöslichkeit des Schwefels in Oelen soll schon den Arabern bekannt gewesen sein; bestimmt erwähnt Basilius Valentinus der Auflösung des Schwefels in Baumöl, Wachholderöl und Leinöl, und bezeichnete diese Lösung bereits als Schwefelbalsam.

Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel.

Ueber die, erst in neuerer Zeit ausführlicher untersuchte, Einwirkung der salpetrigen Säure auf fette Oele liegen schon aus früheren Jahrhunderten Wahrnehmungen vor, welche später fast ganz wieder vergessen wurden. Boyle erwähnt schon in seiner History of Fluidity and Firmness, welche in seinen Physiological Essays (1661) enthalten ist, der verdickenden Kraft, welche rauchende Salpetersäure auf Baum- und Mandelöl ausübt. St. F. Geoffroy veröffentlichte in den Memoiren der Pariser Akademie für 1719 eine Abhandlung über ein Mittel, die schädlichen Dämpfe aufzufangen, welche sich bei der Auflösung von Metallen entwickeln; das Mittel bestand darin, die Mischung von Metall und Säure mit einer Schicht Oel zu überdecken, und Geoffroy hob hervor, daß, wenn man Baumöl anwende und das Metall in Salpetersäure löse, das Oel fest wie Talg werde; bei der Auflösung mittelst anderer Säuren zeige sich diese Erscheinung nicht, ebensowenig bei der Anwendung destillirter (ätherischer) Oele an der Stelle von fettem ausgepreßtem Oel, dergleichen das Baumöl sei; das feste Fett, welches sich auf diese Weise aus dem Oel bilde, sei sehr sauer, allein man könne ihm durch Waschen mit Wasser die Säure entziehen, ohne daß sich die Consistenz ändere. G. F. Rouelle bemerkte bei seinen Untersuchungen über die Entzündung der Oele durch Säuren (1747), daß Baumöl mit rauchender Salpetersäure behandelt eine weiße Farbe annehme und consi-

Einwirkung der salpetrigen Säure auf fettes Oel.

stent werde. Aehnliche Beobachtungen veröffentlichte Macquer in seiner Abhandlung über die verschiedene Auflöslichkeit der Oele in Weingeist (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1745); er hob hier hervor, das Olivenöl lasse sich nur dann durch Salpetersäure in eine weiße butterartige Masse verwandeln, wenn man eine recht rauchende Salpetersäure anwende. Macquer leitete in seinem Dictionnaire de chymie auch die Consistenz der Fette von ihrem Gehalt an Säure ab (vergl. oben, Seite 385), und Pörner, der deutsche Uebersetzer der ersten Auflage dieses Werkes, meinte (1769), die Wahrheit dieser Ansicht erweise sich daran, daß Mandelöl durch Verbindung mit Säure, nämlich durch Behandlung mit (rauchender) Salpetersäure, feste Consistenz erhalte. Priestley berichtete in seinen Experiments and observations relating to various branches of Natural Philosophy (1779), Baumöl absorbire die Salpeterluft, und gerinne dabei. De la Metherie gab 1786 an, Salpetergeist verwandle Baumöl in eine wachsähnliche Substanz.

Aehnliche Wahrnehmungen findet man auch noch später manchmal, aber seltener, angegeben. Aufmerksamer wurde man auf diese Veränderung des Baumöles wieder, als der Apotheker Poutet zu Marseille 1819 eine Lösung von Queckſilber in Salpetersäure als ein Mittel empfahl, die Reinheit des Baumöles zu prüfen; daraus, ob dasselbe mit jener Lösung gemischt später oder früher zu einer consistenten Masse werde, könne man auf die Verfälschung mit anderen Oelen oder anderem Fett schließen. Boudet fand 1823, daß diese Wirkung der Lösung des Queckſilbers in Salpetersäure auf einem Gehalt an salpetriger Säure beruht, und daß diese die Wirkung hat, das Baumöl und mehrere andere Oele fest zu machen, unter Bildung eines Körpers, welchen Boudet Elaidin nannte.

Fettsäure.

Daß das Fett bei der Destillation eine Säure liefere, war in dem vorigen Jahrhundert öfters beobachtet worden. Grüzmacher in einer Dissertatio de ossium medulla (1748), Rhades in einer Dissertatio de ferro sanguinis aliisque liquidis animalibus (1753), Segner und Knape in einer Dissertatio de acido pinguedinis animalis (1754) u. A. erwähnen derselben, und untersuchten ihr Verhalten; Letztere fanden auch, daß man diese Säure an Alkali concentriren und durch Schwefelsäure wieder davon abscheiden könne. Viele Versuche mit dieser Säure stellte Crell 1778 und 1779 an; er hielt sie für eine eigenthümliche, und nannte sie Fettsäure;

auch untersuchte er viele ihrer Salze, und glaubte mit ihr eine eigenthümliche Aetherart hervorgebracht zu haben. Gren hielt bereits diese Säure für Essigsäure; Thénard zeigte 1801, daß die vermeintliche flüchtige Fettsäure wirklich gewöhnlich unreine Essigsäure sei, daß man aber auch manchmal Salzsäure dafür erhalten habe, wenn man zur Concentrirung derselben sie mit unreinem (salzsäurehaltigem) Alkali gesättigt habe; er entdeckte noch, daß sich wirklich eine eigenthümliche Säure bei der Destillation des Fettes bildet, welche aber nicht so flüchtig ist, als was man früher Fettsäure nannte, und welche die Bleisolution fällt. V. Rose d. J. bestätigte 1803 diese Angaben. Bekannt ist, daß diese Fettsäure während längerer Zeit von vielen Chemikern nach Berzelius' (1806) Ansicht für eine durch eine Beimischung abgeänderte Benzoësäure gehalten wurde; ihre Eigenthümlichkeit erwiesen Dumas und Peligot (1834) durch Ermittelung ihrer atomistischen Constitution. Fettsäure.

Der Begriff Oel scheint von jeher auf alle brennbaren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten aus Vegetabilien bezogen worden zu sein; in früher Zeit wurden bereits die fetten und die ätherischen Oele mit demselben Namen bezeichnet. In dem 16. Jahrhundert unterschied man destillirte Oele und solche, die auf andere Weise (durch Auspressen oder Kochen mit Wasser) erhalten sind (olea destillata und olea secreta); auch die Bezeichnung olea fixa kommt zu jener Zeit vor, bedeutet aber (z. B. bei Libavius) nicht, was wir jetzt fixe Oele nennen, sondern künstlich dargestellte sogenannte Oele, z. B. dickflüssige Metallpräparate. Nachher unterschied man die Oele, welche den auszeichnenden Geruch der Pflanze, von der sie stammen, noch besitzen, als wesentliche Oele (olea essentialia). Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde auch die Eintheilung aller Oele in fixe und flüchtige eingeführt*). Flüchtige Oele.

Die Alten kannte mehrere flüchtige Oele; so das Steinöl (die Naphtha und deren Entzündlichkeit), das Citronenöl u. a. In Verbindung mit

---

*) Von letzteren glaubte man früher, sie seien auch darin den fixen Oelen ähnlich, daß sie alle mit Alkalien Seifen bilden können; namentlich wollte der Engländer Starkey eine Seife aus Terpenthinöl und Kali dargestellt haben,

Darſtellung des Terpenthinöls.

fettem Oel erhielten ſie das flüchtige Oel aus mehreren Gewächſen, indem ſie dieſe mit Olivenöl behandelten. Ein flüchtiges Oel, das Terpenthinöl, erhielten ſie mittelſt eines unvollkommnen Deſtillationsapparats. Dioskorides ſagt: *Γίνεται δὲ καὶ πισσέλαιον ἐκ τῆς πίσσης, χωριζομένου τοῦ ὑδατώδους αὐτῆς· ἐφίσταται δὲ τοῦτο καθάπερ ὀρρὸς γάλακτι καὶ ἐκλαμβάνεται δὲ ἐν τῇ ἑψήσει τῆς πίσσης, ὑπεραιωρουμένου ἐρίου καθαροῦ, ὅπερ ὅταν ἐκ τοῦ ἀναφερομένου ἀτμοῦ γένηται διάβροχον, ἐκθλίβεται εἰς ἀγγεῖον καὶ τοῦτο γίνεται ἐφ' ὅσον ἂν χρόνον ἡ πίσσα ἕψηται.* (Auch entſteht das Harzöl aus dem Harze, indem das Waſſerartige deſſelben [des Harzes] abgeſondert wird; dieſes ſchwimmt oben auf wie die Molke der Milch, und wird abgeſondert während des Kochens des Harzes, indem reine Wolle darüber aufgehängt wird, welche, wenn ſie von dem aufſteigenden Dunſte durchnäßt iſt, in ein Gefäß ausgedrückt wird; und dies geſchieht, ſo lange das Harz kocht.) Daſſelbe berichtet Plinius: E pice fit, quod pissinum appellant, quum coquitur, velleribus supra halitum ejus expansis, atque ita expressis; — — — color oleo fulvus.

Mit der Ausbildung der Deſtillation wurde auch das Terpenthinöl häufiger dargeſtellt und beſſer bekannt; in vielen älteren Schriften wird es, wie der Weingeiſt, als aqua ardens bezeichnet. So wird in dem Liber ignium ad comburendos hostes, als deſſen Verfaſſer Marcus Graecus in dem 8. Jahrhundert (vergl. Theil III, Seite 220) angeſehen wird, Folgendes gelehrt: Recipe terebinthinam, et distilla per alambicum aquam ardentem, quam impones in vino cui applicatur candela et ardebit ipsa. Noch im 16. Jahrhundert wurde das Terpenthinöl als eine dem Weingeiſt ähnliche Subſtanz betrachtet; Libavius handelt in ſeiner Alchymia (1595) darüber in einem Zuſatze zu dem Capitel von dem Weingeiſt, und ſtatt des letzteren ſcheint man damals manchmal jenes Oel angewandt zu haben: Terebinthinae affunde aquam claram, destilla in vase terreo, duabus

---

welche er in der Vorrede zu ſeiner Pyrotechnie (1658) und einer anderen Schrift: Natures explication etc. (1657) bekannt machte und empfahl. Später wurden viele Vorſchriften zur Bereitung dieſer Starkey'ſchen Seife vorgeſchlagen; noch bei der Aufſtellung der antiphlogiſtiſchen Nomenclatur (1787) glaubte man, die ätheriſchen Oele überhaupt bilden beſondere Seifen mit den Alkalien, und dieſe Verbindungen wurden damals savonules genannt, zum Unterſchied von den eigentlichen, mittelſt fetter Oele dargeſtellten, Seifen.

partibus impleto. Liquor albus cum aqua exit, separa, liquorem denuo destilla in recta cucurbita per spongiam, et spiritum excipies. Sicut loco spiritus vini usurpatur saepe aqua ardens quater destillata, ita et hic aqua vel oleum terebinthi. Selten wurde auch damals dieſe brennbare Flüſſigkeit als Oel bezeichnet (doch kommt dieſe Benennung ſchon bei Arnold Villanovanus im 13. Jahrhundert vor, deſſen oleum mirabile größtentheils aus Terpenthinöl beſtand, und bei Johann von St. Amando, einem Arzt und Canonicus zu Tournay in Flandern, gegen das Ende des 15. Jahrhunderts, welcher Letztere in ſeiner Expositio supra Nicolai antidotarium ſagt: Oleum de terebinthina fit similiter per sublimationem, et est clarum ut aqua fontis, et ardet ut ignis graecus), ſondern meiſtens als spiritus; spiritus terebinthinae heißt das Terpenthinöl gewöhnlich bei Libavius, esprit de therebentine bei N. Lemery um 1700, welcher indeß hervorhebt, dieſer Geiſt ſei eigentlich une huile aetherée. Terpenthinöl.

Andere ätheriſche Oele aus Pflanzen wurden ſeit dem 13. Jahrhundert bekannt. Raymund Lull ſpricht in ſeinen Experimentis von der Deſtillation vieler Pflanzen mit Waſſer, und giebt an, es gehe hier bei ſtärkerem Erhitzen ein Oel über; das bei der Deſtillation von Rosmarin übergehende ſolle man aufbewahren. Ausführlicher noch handelt von der Bereitung des Rosmarinöls Arnoldus Villanovanus in ſeinem Tractat de vinis. Sehr viele ätheriſche Oele wurden von Paracelſus' Anhängern bereitet, welche ſich überhaupt beſtrebten, aus den Pflanzen den eigenthümlich wirkſamen Beſtandtheil, die Quinteſſenz, darzuſtellen. Die Verfahrungsweiſe, aus Gewächſen flüchtige Oele zu erhalten, dehnte man bald auch auf thieriſche Subſtanzen aus; das flüchtige Thieröl war ſchon im 16. Jahrhundert bekannt. Libavius ſagt in ſeiner Alchymia (1595): Affinis est praxi oleorum ex aromatibus, processus olei comparandi ex ossibus. Ossa enim pulverata irrigantur aqua modica, vel etiam coquuntur, postea destillantur igni luculento per retortam. Oleum foetidum rectificatur affusa aqua calente, et destillatione in cineribus aliquoties repetita. Sic fit oleum ex rasura cranii hominis suspendiosi. Auch ſpricht er von dem Hirſchhornöl, und beruft ſich dabei auf C. Geßner's Thesaurus Euonymi de remediis secretis (1552). Das flüchtige Thieröl kannte Turquet de Mayerne im Anfange des 17. Jahrhunderts, und lehrte es in ſeiner Pharmacopoea durch wiederholte Deſtillation reinigen; van Helmont wandte es gleichfalls arzneilich an; Glauber rieth in ſeinen Furnis Darſtellung des flüchtigen Thieröles.

Darstellung des flüchtigen Thieröles.

novis philosophicis (1648), das Hirschhornöl durch Destillation mit etwas Salzsäure von dem Empyreuma zu befreien. Besonders aber wurde dieses Oel durch die Anpreisungen bekannt, welche ihm Dippel in seiner Schrift de vitae animalis morbo et medicina suae vindicata origini disquisitione physico-medica etc. (1711) angedeihen ließ, nach welchem auch dieses Oel gewöhnlich als oleum animale Dippelii bezeichnet wurde. Dippel soll es anfänglich nur aus Hirschblut dargestellt haben; bald aber erkannte er, daß es aus allen thierischen Theilen bereitet werden könne.

Ansichten über den spiritus rector.

Lange Zeit glaubte man, der eigenthümliche Geruch der vegetabilischen aetherischen Oele komme diesen nicht an und für sich zu, sondern es sei mit ihnen eine besondere Substanz verbunden, welche die Ursache des Geruches sei. Schon des Paracelsus Archidoxa enthalten die Andeutung, daß ein solcher besonderer Riechstoff existire, welchen jener Scheidekünstler primum ens der Gewächse nannte; besonders aber wurde die Annahme einer solchen besonderen Substanz durch Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) ausgebildet. Dieser nahm an, der Geruch jedes flüchtigen Oeles werde durch die Beimischung eines höchst subtilen und kaum wägbaren Körpers hervorgebracht, welcher als spiritus rector bezeichnet wurde; die verschiedenen ätherischen Oele seien nicht sowohl an und für sich verschieden, als vielmehr wegen der verschiedenen Eigenschaften des beigemischten spiritus rector. Die Existenz einer solchen Substanz wurde lange anerkannt; Macquer meinte (1778), dieselbe sei vielleicht im isolirten Zustande ein wahres Gas. Bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur (1787) wurde ihr die Bezeichnung arôme beigelegt, und Fourcroy widmete in seinen Elemens d'histoire naturelle et de chimie (1794) ihrer Betrachtung noch ein eigenes Capitel, ohne an ihrem Dasein zu zweifeln. Gren hatte sich indeß schon 1786 dagegen erklärt, in dem ätherischen Oele zwei nähere Bestandtheile — einen, der die Masse darstelle, und einen, der den Geruch verursache — anzunehmen; dasselbe suchte Fourcroy 1798 zu beweisen, dessen Ansicht, daß der Geruch der ätherischen Oele diesen selbst und nicht einer Beimischung zukomme, später allgemein angenommen wurde.

Stearoptën aus ätherischen Oelen.

Schon im 17. Jahrhundert nahm man wahr, daß aus den ätherischen Oelen bei längerem Stehen sich manchmal ein krystallinischer Körper abscheidet. Kunkel erwähnt in seinem »Probierstein de acido et urinoso,

sale calido et frigido« (1685), in Thurneyſſer's Apotheke, die ihm der Kurfürſt von Brandenburg geſchenkt, habe ſich vorgefunden, »ein Gläßlein mit Oleo Anthos« (Rosmarinöl), »darinnen ein Sal angeſchoſſen«. Crüger berichtete 1686 in den Ephemeriden der deutſchen Naturforſcher, Majoranöl, welches 27 Jahre lang aufbewahrt geſtanden habe, ſei faſt gänzlich in ein flüchtiges Salz verändert geweſen. — St. F. Geoffroy, welcher in den Abhandlungen der Pariſer Akademie für 1727 Unterſuchungen über die weſentlichen Oele publicirte, ſagte darin, man halte das Salz (den kryſtalliſirten Körper), welches in den weſentlichen Oelen bei längerem Aufbewahren derſelben ſich abſetze, für eine Art Kampher, aber es ſei ein wahres flüchtiges Salz. Neumann hatte nämlich 1719 in den Philosophical Transactions angegeben, aus Thymianöl Kryſtalle erhalten zu haben, die ihm Kampher zu ſein ſchienen. Brown erklärte dagegen 1725 in derſelben Zeitſchrift, die Bildung dieſer Kryſtalle ſei in England ſchon längere Zeit bekannt, und hier werden ſie als sal volatile thymi benannt; ſie ſeien nicht Kampher. Neumann vertheidigte ſeine Anſicht in den Philosophical Transactions für 1734, und blieb auch ſpäter dabei (z. B. in ſeiner Chemia medica dogmatico-experimentalis), das aus ätheriſchen Oelen anſchießende Stearopten als Kampher zu bezeichnen.

Stearopten aus ätheriſchen Oelen.

Den ſogenannten künſtlichen Kampher entdeckte Kindt, damals zu Eutin, 1803, indem er Chlorwaſſerſtoff auf Terpenthinöl einwirken ließ. — Daß Steinöl mit Salpeterſäure behandelt eine Maſſe bilde, welche nach Biſam rieche, berichtete Cl. J. Geoffroy in ſeiner Abhandlung über die Entzündung der ätheriſchen Oele durch Säuren (in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1726). Marggraf gab in den Schriften der Berliner Akademie für 1759 an, Bernſteinöl bilde mit Salpeterſäure ein ſtark nach Moſchus riechendes Harz; es wurde dieſes gewöhnlich als künſtlicher Moſchus bezeichnet.

Künſtlicher Kampher und künſtlicher Moſchus.

Wie Rouelle in ſeiner unten anzuführenden Abhandlung angiebt, ſpricht ſchon Glauber im 6. Theil ſeiner Schrift »Teutſchlands Wohlfarth« (1661) und in ſeiner »Explicatio der Worte Salomonis« (1663) von der Entzündung der Oele durch Salpeterſäure. Borrichius erwähnte dieſer Erſcheinung 1671 in den von Th. Bartholin herausgegebenen Actis medicis et philosophicis Hafniensibus. Slare beſchrieb in den Philosophical Transactions für 1694 die Entzündung mehrerer ätheriſcher Oele mittelſt rauchender Salpeterſäure, die aus gleichen Theilen Salpeter

Entzündung der ätheriſchen Oele durch Säuren.

Entzündung der ätherischen Oele durch Säuren.

und Vitriolöl destillirt worden war. Tournefort, Mitglied der Pariser Akademie, wollte 1698 das Terpenthinöl auf diese Weise zur Entzündung bringen, konnte es aber nicht bewirken; hingegen gelang es ihm mit dem Sassafrasöl. Kunkel behauptete in seinem (um 1700) geschriebenen Laboratorium chymicum, Terpenthinöl könne durch Zugießen von Vitriolöl entzündet werden, namentlich, wenn man weiches faules Holz mit dem ersteren Oele tränke, und hierauf die Säure gieße. Homberg meldete in den Memoiren der Pariser Akademie für 1701, daß er das Terpenthinöl mittelst Schwefelsäure entzündet habe (er glaubte irrthümlicher Weise, auch Borrichius habe sich der Schwefelsäure bedient): ersteres müsse aber dickflüssiges, bei der Destillation zuletzt übergehendes Oel sein, wenn der Versuch gelingen solle. Es gelang ihm auch die Entzündung mehrerer gewürzhafter ätherischer Oele durch Salpetersäure. Mittelst der letzteren Säure entzündete Rouvière 1706 das brenzliche Oel aus dem Guayakholze. Fr. Hoffmann beschrieb in seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum (1722) mehrere schon früher (mehr als zwanzig Jahre vor der Veröffentlichung dieser Schrift) angestellte Versuche, verschiedene ätherische Oele mit rauchender Salpetersäure zu entzünden. Cl. J. Geoffroy fand endlich (wie er in den Memoiren der Pariser Akademie für 1726 mittheilte), daß die Entzündung des Terpenthinöles und anderer Oele besonders leicht gelinge, wenn man Salpetersäure und Schwefelsäure zusetze. Die Versuche über diesen Gegenstand wurden noch weiter fortgesetzt durch G. F. Rouelle (in den Memoiren der Pariser Akademie für 1747), welcher die Entzündbarkeit der ätherischen Oele durch Salpetersäure allein, oder durch eine Mischung von dieser und Vitriolsäure, genauer bestimmte, und zeigte, daß sich auch ausgepreßte, namentlich trocknende Oele so entzünden lassen.

Farbeſtoffe.

Die älteſten Schriften der Iſraeliten und der Griechen erwähnen ſchon gefärbter Stoffe; durch beſondere Zweige der Färberei waren einzelne Städte berühmt, wie z. B. Tyrus durch die Purpurfärberei. Von der Veränderung der Farbeſtoffe durch chemiſche Agentien ſcheinen die Alten beſonders die Thatſache gekannt und genutzt zu haben, daß alkaliſche Subſtanzen dem rothen Farbeſtoff eine violette Schattirung giebt. So berichtet Plinius, wo er von der Purpurfärberei handelt, man ſetze dem Farbeſtoff (gefaulten) Urin zu. Zu demſelben Zwecke wurde nitrum (kohlenſaures Natron) angewandt; Plutarch, in der Schrift de oraculorum defectu, ſpricht von dem Zuſatz von Nitrum bei dem Färben mittelſt Coccus, und Plinius ſagt: ad aliqua sordidum nitrum optimum est, tanquam ad inficiendas purpuras tincturasque omnes. Farbeſtoffe; früheſte Kenntniſſe darüber.

Auch über die Verbindungen von Farbeſtoffen mit Erden und Metalloxyden, die Bereitung von Lackfarben und die Anwendung von Beizen, wußten die Alten Einiges. Von der Darſtellung unvollkommener Lackfarben ſpricht Plinius. Purpurissum e creta argentaria werde dargeſtellt, indem man eine Erde, wohl einen ſehr reinen Thon, mit Farbebrühe behandele, welche durch jene Erde begierig eingeſaugt werde; Indigo werde verfälſcht, indem man Selinuſiſche Erde mit Indigo oder Siegelerde mit Waid färbe (vergl. unten bei Indigo); die Farbe, welche caeruleum genannt wurde, werde verfälſcht durch eine Farbe, die aus Eretriſcher Erde und Veilchenſaft gemacht werde (fraus, viola arida decocta in aqua, succoque per linteum expresso in cretam Eretriam). Ebenſo ſpricht Vitruvius von der Darſtellung gefärbter Erde (fiunt purpurei colores infecta creta rubiae radice et hysgino). — In Aegypten ſcheint ſchon früher die Anwendung eigentlicher Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen.

Bereitung von Lackfarben und Anwendung von Beizen.

Beizmittel und zwar so verschiedener, daß sie mit demselben Farbestoff verschiedene Farben gaben, bekannt gewesen zu sein; Plinius sagt: Pingunt et vestes in Aegypto inter pauca mirabili genere, candida vela postquam attrivere illinentes non coloribus, sed colorem sorbentibus medicamentis. Hoc quum fecere, non apparet in velis; sed in cortinam pigmenti ferventis mersa, post momentum extrahuntur picta. Mirumque, quum sit unus in cortina colos, ex illo alius atque alius fit in veste, accipientis medicamenti qualitate mutatus. Nec postea ablui potest; ita cortina non dubie confusura colores, si pictos acciperet, digerit ex uno, pingitque dum coquit. — Was die Griechen στυπτηρία, die Römer alumen nannten (vergl. Seite 56 f.), scheint angewandt worden zu sein, die Wolle zu dem Färben vorzurichten; es deutet darauf hin der griechische Ausdruck στύφειν ἔρια, Wolle beizen, und Plinius' Aussage über das alumen und seine Nutzbarkeit zur Färberei: In Cypro candidum et nigrum, exigua coloris differentia, quum sit usus magna; quoniam inficiendis claro colore lanis, candidum liquidumque utilissimum est, contraque fuscis aut obscuris, nigrum. Nach Isidorus, im 7. Jahrhundert, soll sogar der Namen alumen von der Anwendung der so bezeichneten Substanz zum Färben gegeben worden sein (alumen vocatur a lumine, quod lumen coloribus praestat tingendis). In dem Mittelalter war der Gebrauch des Alauns, um die Farben auf Stoffe zu fixiren, allgemein bekannt. — Boyle spricht in seinen Experiments and considerations touching colours (1663) von den Niederschlägen, welche Alaun und Potasche, oder Bleiessig, mit verschiedenen Farbestoffen hervorbringen. — Die Anwendung der Zinnsolution zu der Färberei wurde durch Drebbel im Anfange des 17. Jahrhunderts entdeckt. Alle Nachrichten stimmen darin überein, daß diese Entdeckung durch Zufall gemacht worden sei; Einige (so z. B. Fr. Hoffmann in der Vorrede zu seiner Sammlung Observationum physico-chymicarum selectiorum) geben an, Drebbel habe eine Farbebrühe aus Cochenille und Salpetersäure dargestellt, und den Zusatz von Zinnfeile versucht, um die Säure abzustumpfen; Andere (so z. B. Beckmann) berichten, Drebbel habe einen Cochenilleauszug mit Wasser gemacht, um Thermometer damit zu füllen, und mit diesem habe sich zufällig Königswasser gemischt, welches aus einem am Fenster stehenden Glase über das Zinn, womit die Scheiben vereinigt waren, ausgelaufen sei, und die kirschrothe Farbe in die scharlachrothe verwandelt.

Zu der Erkenntniß, daß Farbeſtoffe mit der zu färbenden thieriſchen oder vegetabiliſchen Faſer eine wirkliche Verbindung eingehen, gelangte man erſt ſpät; lange glaubte man, die Farbetheilchen ſeien in den Zwiſchenräumen der gefärbten Subſtanzen nur mechaniſch niedergeſchlagen. Noch Hellot, welcher in den Memoiren der Pariſer Akademie für 1740 und 1741 zuerſt allgemeinere theoretiſche Anſichten über den Färbeproceß ausſprach, war dieſer Anſicht. Nach ihm beſteht das Färben der Wolle darin, daß ihre Oberfläche gereinigt, ihre Zwiſchenräume vergrößert, mit Farbeſtoff angefüllt und dann ſo zuſammengezogen und verkleinert werden, daß die Farbetheilchen darin zurückgehalten werden; eine ächte Farbe wirke durch ihre adſtringirende Kraft, indem ſie die Faſern der Wolle um ſich her zuſammenziehe; der Nutzen der Alaunbeize beruhe auf der Bildung einer Lackfarbe, welche in den Zwiſchenräumen der Wolle niedergeſchlagen werde; unächte Färbung könne verbeſſert werden durch Kochen des gefärbten Zeuges mit Alaun oder Weinſtein, welche die Faſern des Zeuges zuſammenziehen und die Farbetheilchen in die Zwiſchenräume der Wolle ganz eigentlich einkleben; endlich werden dieſe Farbetheilchen noch mehr befeſtigt durch die Zuſammenziehung, welche die Poren der heiß gefärbten Wolle bei dem Abkühlen erleiden. — Daß das Färben nicht bloß auf einer mechaniſchen Einſchließung von Farbetheilchen in die Zwiſchenräume der zu färbenden Subſtanz beruhe, ſuchte Macquer, welcher ſich viel mit der Ausbildung der Färbekunſt beſchäftigte, namentlich 1778 in ſeinem Dictionnaire de chymie zu erweiſen. Wenn man gleiche Gewichte Wolle und Seide mit derſelben Menge Farbebrühe von Cochenille behandle, ſo werde die erſtere viel geſättigter gefärbt als die letztere; dies könne nicht, wie es bis dahin geſchehen ſei, durch die Annahme erklärt werden, die Zwiſchenräume der Wolle ſeien größer, und nehmen daher auch gröbere Farbetheilchen auf, die der Seide aber ſo klein, daß ſie nur die feinſten, alſo weniger, Farbetheilchen aufnehmen können, — denn die Farbebrühe werde durch die Seide noch mehr entfärbt, als durch die Wolle. Es müſſe alſo noch eine andere Urſache hier mitwirken, als die Verſchiedenheit in der Größe der Poren; es müſſe eine chemiſche Anziehung zwiſchen der zu färbenden Subſtanz und dem Farbeſtoff ſtattfinden. Es wurde dieſe Anſicht bald allgemein angenommen. — Macquer unterſchied auch die Farbeſtoffe in zwei Klaſſen, je nachdem ſie unmittelbar ſich mit dem Zeuge feſt verbinden, oder je nachdem das letztere erſt durch Beizen vorgerichtet werden muß; er betrachtete die erſteren als beſtehend aus einem ſeifenartigen

Theoretiſche Anſichten über das Färben.

Theoretische Ansichten über das Färben.

Extractivstoff und einem erdig-harzigen Bestandtheile (auf der Vereinigung des letzteren mit der Faser des Zeuges, auf der Zersetzung des ganzen Farbestoffs und der Vereinigung des seifenartigen extractiven Bestandtheils mit der Verbindung von Faser und erdig-harzigem Stoff beruhe es, daß solche Farben sogleich das Zeug dauerhaft färben), die letzteren als bloß bestehend aus seifenartigem Extractivstoffe (und bei der Anwendung dieser muß nach Macquer's Ansicht ein Beizmittel das verrichten, was bei den anderen der erdig-harzige Bestandtheil bewirkt). Bancroft, dessen Experimental researches, concerning the philosophy of permanent colours etc. 1794 zuerst erschienen, bezeichnete die Farbestoffe, je nachdem sie in eine dieser beiden Klassen gehören, mit den jetzt noch gebräuchlichen Benennungen substantive und adjective Pigmente.

Indigo.

Auf die Geschichte der einzelnen Farbestoffe ist hier nicht einzugehen; nur in Beziehung auf eine Substanz, welche in neuerer Zeit zu so vielen wichtigen Untersuchungen das Material geliefert hat, will ich hier Einiges über die früheren Kenntnisse und Ansichten mittheilen.

Der Indigo war den Alten bereits bekannt; dieses Farbematerial wurde vorzugsweise als Indisches, Indicum, bezeichnet, welches Beiwort indeß auch noch manchen anderen Farben beigelegt wurde, wie denn z. B. Indicum nigrum fein präparirte Kohle, indische Tusche, bezeichnete. — Von dem eigentlichen Indigo sprechen Dioskorides und Plinius. Der Erstere sagt: *Τοῦ δὲ λεγομένου ἰνδικοῦ τὸ μὲν αὐτομάτως γίνεται, οἱονεὶ ἔκβρασμα ὂν τῶν ἰνδικῶν καλάμων· τὸ δὲ βαφικόν ἐστιν ἐπανθισμὸς πορφυροῦς, ἐπαιωρούμενος τοῖς χαλκείοις, ὃν ἀποσύραντες ξηραίνουσιν οἱ τεχνῖται· ἄριστον δὲ ἡγητέον εἶναι τὸ κυανοειδές τε καὶ ἔγχυλον, λεῖον* (Von dem sogenannten Indigo entsteht eine Art von selbst, gleichsam wie ein Auswurf aus den indischen Rohren; eine andere Art, mit welcher gefärbt wird, ist ein purpurfarbiger Schaum, der oben in den Kesseln steht, und welchen die Künstler absondern und trocknen; für den besten wird der gehalten, welcher bläulich, und saftig und zart ist). Plinius berichtet: Ab hoc maxima auctoritas Indico. Ex India venit, arundinum spumae adhaerescente limo; quum teritur, nigrum; at in diluendo mixturam purpurae caeruleique mirabilem reddit. Alterum genus ejus est in purpurariis officinis innatans cortinis, et est purpurae spuma. Qui adulterant, vero Indico tingunt stercora colum-

bina, aut cretam Selinusiam, vel annulariam vitro inficiunt. Probatur carbone. Reddit enim, quod sincerum est, flammam excellentis purpurae. Indigo.

Der Indigo ſcheint damals, bei den Griechen und Römern wenigſtens, weniger zum Färben, als in der Malerei und auch in der Medicin angewandt worden zu ſein. Die arabiſchen Schriftſteller erwähnen des Indigo's als einer Medicin und als eines Farbematerials. Ausgebreiteter wurde ſein Gebrauch in letzterer Beziehung in Europa ſeit dem Anfange des 16. Jahrhunderts, wo man anfing, ihn auf dem Seewege von Oſtindien zu beziehen. Die Einführung des Indigo's verdrängte in der Färberei den Gebrauch des Waids und verminderte den Gewinn, welchen viele Länder Europa's bisher aus dem Anbau des letzteren gezogen hatten, obgleich in Frankreich 1598 und ſpäter noch öfter, und in Deutſchland 1577 die Anwendung des Indigo's geſetzlich verboten wurde.

Später verſuchte man, aus dem Waid die blaue Farbe im reineren Zuſtande darzuſtellen. Hellot ſchlug bereits in ſeiner Unterſuchung über die Färbekunſt vor, die Waidpflanze ebenſo wie die Indigopflanze zu bearbeiten, um aus der erſteren eine ähnliche Farbe zu erhalten. Viele Verſuche wurden hierüber angeſtellt; die Unterſuchungen, aus welchen zuerſt die Uebereinſtimmung der blauen Farbe im Waid mit dem Indigo hervorging, führten Planer und Trommsdorff aus, und publicirten ſie in den Schriften der Churmainziſchen Akademie der Wiſſenſchaften zu Erfurt für 1778 und 1779 (auch abgeſondert als »Unterſuchung der blauen Farbe im Waidkraut« 1780); an der Farbe aus dem Waid bemerkten ſie zuerſt die Sublimirbarkeit. Daß der gewöhnliche Indigo unverändert ſublimirt werden könne, erwähnen bald darauf O'Brien in ſeiner Schrift: on calico-printing, u. A.

Daß die Zeuge aus der Indigokûpe mit grüner Farbe kommen und erſt an der Luft blau werden, wurde auf ſehr verſchiedene Weiſe erklärt. Hellot meinte 1740, dieſe Farbenänderung beruhe auf dem Weggehen von flüchtigem Laugenſalz; Macquer 1778, ſie werde durch die Einwirkung der Kohlenſäure der Atmoſphäre hervorgebracht; Planer und Trommsdorff zu derſelben Zeit, in der Farbe des Waids ſei blauer Farbeſtoff neben einem gelben in Waſſer löslichen und neben flüchtigem Alkali enthalten, welche zuſammen eine grüne Farbe geben, aber an der Luft tropfe die gelbe Farbe ab, das Alkali verfliege und der blaue Farbeſtoff bleibe allein zurück. Daß der Indigo durch Sauerſtoffentziehung löslich werde und die blaue Farbe verliere,

an der Luft aber ſie durch Sauerſtoffabſorption wieder erhalte, erkannten die erſten Antiphlogiſtiker, welche dem Färbeproceß ihre Aufmerkſamkeit zuwandten; ſo z. B. Berthollet 1791.

Pikrinſalpeterſäure. Woulfe gab in den Philosophical Transactions für 1771 an, daß man durch Behandlung von Indigo mit Salpeterſäure eine gelbe Flüſſigkeit erhalte, welche Leinwand und Seide gelb färbe; ähnliche Beobachtungen machten in der nächſten Zeit noch mehrere Chemiker, ſo z. B. Quatremère Disjonval, welcher 1780 in den der Pariſer Akademie vorgelegten Memoiren eine Unterſuchung des Indigo's publicirte, und angab, daß Salpeterſäure mit dieſer Farbe eine Maſſe bilde, welche die Haut ſafrangelb färbe. Die Bildung eines eigenthümlichen, bitter und ſauer ſchmeckenden Körpers bei dieſer Operation erkannte J. M. Hausmann 1788. Dieſelbe Subſtanz im kryſtalliſirten Zuſtande erhielt Welter 1799 aus Seide mittelſt Salpeterſäure; er ſtellte das Kaliſalz dar, und beobachtete, daß es in der Hitze wie Schießpulver verpufft. Jene Subſtanz wurde nach ihm häufig als Welter's Bitter bezeichnet. Liebig benannte ſie 1827 als Kohlenſtickſtoffſäure, Berzelius als Pikrinſalpeterſäure (πικρός, bitter), Dumas 1836 als Pikrinſäure.

Zucker; Stärkmehl.

Der Rohrzucker war den Alten bekannt, aber nur als eine seltenere und vorzugsweise zum Arzneigebrauch angewandte Substanz. Dioskorides sagt darüber, wo er vom Honig handelt: *Καλεῖται δέ τι καὶ σάκχαρον, εἶδος ὂν μέλιτος ἐν Ἰνδίᾳ καὶ τῇ εὐδαίμονι Ἀραβίᾳ πεπηγότος, εὑρισκόμενον ἐπὶ τῶν καλάμων, ὅμοιον τῇ συστάσει ἁλσὶ, καὶ θρανόμενον ὑπὲρ τοῖς ὀδοῦσι, καθάπερ οἱ ἅλες* (Einiger [Honig] wird auch Zucker genannt, eine Art geronnenen Honigs in Indien und dem glücklichen Arabien, an Rohren sich findend, in der Consistenz dem Salze ähnlich, und mit den Zähnen zerreiblich, wie Salz); Plinius: Saccharon et Arabia fert, sed laudatius India; est autem mel in arundinibus collectum, gummium modo candidum, dentibus fragile, amplissimum nucis avellanae magnitudine, ad medicinae tantum usum. Einige haben geglaubt, es sei hier unter Saccharum verstanden, was sonst als Tabaschir bezeichnet wird (die größtentheils aus Kieselerde bestehenden Ablagerungen in den Bambusrohren), Andere haben diese Stellen auf Rohrzucker bezogen, was richtiger zu sein scheint, da Dioskorides der Auflöslichkeit der von ihm besprochenen Substanz in Wasser erwähnt. Die arabischen Aerzte und die nach ihrem Muster gebildeten abendländischen Mediciner erwähnen des Rohrzuckers in ähnlicher Weise. Im 12. Jahrhundert soll Zuckerrohr in Sicilien gebaut worden sein; gegen die Mitte des 15. Jahrhunderts wurde es nach Madera und 1506 nach Westindien verpflanzt, und die Ausfuhr des Zuckers von hier aus ließ ihn in Europa verbreiteter werden. Libavius erwähnt in seiner Alchymia (1595) des sacchari crystallini, quod candi appellant, und empfahl, den Madera- Rohrzucker.

Rohrzucker. Zucker mittelst Eiweiß zu reinigen; Angelus Sala im Anfange des 16. Jahrhunderts beschrieb in seiner Saccharologia die Reinigung durch Eiweiß und Kalkwasser.

Die Versuche, aus europäischen Gewächsen Zucker darzustellen, wurden durch Marggraf's Untersuchungen (in den Schriften der Berliner Akademie für 1747) über die Ausziehung von Zucker aus mehreren Wurzeln vorbereitet. Marggraf zeigte hier, daß der Zucker fertig gebildet in mehreren Wurzeln enthalten sei (früher hatte man, z. B. Glauber in den Anmerkungen zu dem Anhange zu seinen Furnis philosophicis, 1660, geglaubt, der Saft des Zuckerrohrs sei an und für sich nur eine honigartige Masse, welche erst durch chemische Behandlung in krystallisirbaren Zucker verändert werde). Er führte zur Ermittelung des Zuckergehalts die Methode ein, die zu untersuchende Substanz mit sehr starkem Weingeist in der Hitze zu behandeln, und auskrystallisiren zu lassen; den Zucker könne man auch so darstellen, daß man den ausgepreßten Saft sich absetzen lasse, koche, abschäume, mit Eiweiß und Ochsenblut reinige, zur Syrupsconsistenz abdampfe und krystallisiren lasse. So erhielt er krystallisirten Zucker aus mehreren Rübenarten, am meisten aus dem weißen Mangold. Marggraf's Entdeckung im Großen anzuwenden, versuchte zuerst Achard, von 1796 an; zu Cunern in Schlesien legte er eine Versuchsanstalt für die Bereitung des Runkelrübenzuckers an. Von 1799 an wurde in Deutschland über diesen Gegenstand viel experimentirt und mehr noch geschrieben; ernstlicher und im Großen wurde dieser Fabricationszweig erst betrieben, als er durch die Continentalsperre begünstigt wurde.

Lange Zeit wurde der Zucker für ein Salz gehalten, nach der Begriffsbestimmung, wie man sie früher dem letzteren Worte beilegte (vergl. Theil III, Seite 4 ff.); die Meisten hielten den Zucker für das wesentliche Salz des Zuckerrohrs, ebenso wie der Weinstein als das wesentliche Salz des Weinstocks, das Kleesalz als das wesentliche Salz des Sauerklee's u. s. w. betrachtet wurden. Die letzten Phlogistiker hielten den Zucker für einen dem Schwefel analog zusammengesetzten Körper; Zucker bestehe aus Säure (die man durch Einwirkung der Salpetersäure isoliren könne) und brennbarem Wesen. Lavoisier betrachtete den Zucker als ein vegetabilisches Oxyd (eine sauerstoffhaltige organische Verbindung, die nicht sauer ist), und bemühte sich bereits, seine quantitative Zusammensetzung zu ermitteln (vergl. Seite 256).

Des Milchzuckers erwähnt zuerst Fabrizio Bartoletti (geboren 1586, Professor zu Bologna und Mantua, gestorben 1630) in seiner Encyclopaedia hermetico-dogmatica (1619); Molken sollen im Wasserbade abgedampft und der Rückstand wiederholt in Wasser gelöst und coagulirt (krystallisirt) werden. Bartoletti nannte diesen Körper manna oder nitrum seri lactis. Besonders bekannt wurde derselbe durch Ludovico Testi von Reggio (gestorben 1707), welcher ihn als eine sehr wirksame Arznei anpries, seine Relazione concernente il zuccaro di latte erschien 1698. In Rücksicht auf den Schriftsteller, welcher des Milchzuckers zuerst gedenkt, schlug Bergman vor, diesen galacticum Bartoleti zu nennen. Welche Ansichten man in der letzten Zeit des phlogistischen Systems über diesen Körper hatte, wurde Seite 357 besprochen. Milchzucker.

Daß in süßen Früchten, im Honig u. a. sich ein zuckerartiger Stoff befindet, war schon im 17. Jahrhundert erkannt. Glauber spricht bereits (in den »Annotationibus über den Appendicem zu den Furnis novis philosophicis« 1660) von dem Absatz eines körnigen Zuckers in Rosinen, aus dem eingedickten Most, aus dem Honig, aus dem Safte von süßen Kirschen und Birnen; ähnlich Juncker in seinem Conspectus chemiae (1730) und mehrere Andere. Marggraf scheint 1747 den in den Rosinen enthaltenen Zucker nicht für eigentlichen Zucker gehalten zu haben, wenigstens bezeichnete er ihn nur als eine Art von Zucker. Lowitz zeigte 1792, daß aus dem durch Kohlen gereinigten Honigsyrup sich eine körnige Concretion absetze, welche aber nicht wie gemeiner Zucker zum Krystallisiren zu bringen sei, weshalb er sie als eine eigene Art von Zucker unterschied. Auf denselben Grund hin unterschied Proust 1802 den Zucker aus dem Moste von dem gemeinen Zucker. Traubenzucker.

Marggraf berichtete 1747, der eingedickte Birkensaft gebe etwas, was eher Manna als Zucker zu nennen sei. Lowitz fand 1792, in dem Honig sei neben dem in Körnern sich absetzenden Zucker noch ein anderer, nur schwer in trockne und feste Form zu bringender, Zucker enthalten. Vauquelin untersuchte 1799 den Birkensaft, fand ihn gährungsfähig, konnte ihn aber nicht zum Krystallisiren bringen, und schloß hieraus, der darin enthaltene Zucker sei von dem des Zuckerrohrs verschieden. Deyeux unterschied 1799 den Schleimzucker (le mucoso-sucré) von dem eigentlichen Schleimzucker.

Zucker, und gab als Kennzeichen des ersteren an, nur eine syrupartige, nicht aber eine krystallinische Consistenz annehmen zu können.

Nach diesen Vorarbeiten unterschied endlich Proust 1807 als verschiedene Zuckerarten den Rohrzucker, den Traubenzucker, mit welchem der körnige Zucker aus dem Honig übereinkomme, den Schleimzucker, und zeigte damals auch zuerst die Eigenthümlichkeit des Mannazuckers (Mannits).

Stärkmehl. Die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker mittelst Schwefelsäure entdeckte Kirchhoff 1811, die durch Kleber erfolgende derselbe 1814. — Das Stärkmehl selbst war bereits den Alten bekannt. Amylon nannten es die Griechen, weil dieses Mehl ohne einen Mühlstein bereitet wird (ἀ privativum, μύλος, Mühlstein); "Αμυλον ὠνόμασται διὰ τὸ χωρὶς μύλου κατασκευάζεσθαι (das Amylon ist benannt von der Zubereitung ohne Mühlstein), sagt Dioskorides, welcher über die Darstellung des Stärkemehls noch Folgendes berichtet. Das beste, welches aus Weizen bereitet werde, komme aus Kreta und Aegypten. Der Weizen werde mit Wasser übergossen, bis er aufgeweicht sei; dann werde er mit Wasser getreten und gerieben, die Kleie mit einem Siebe weggenommen, das Zurückbleibende durchgeseiht und schnell auf neuen Ziegelsteinen bei starker Sonnenhitze getrocknet, denn wenn es naß bleibe, werde es sauer. Plinius berichtet: Amylum ex tritico ac siligine, sed optimum e trimestri (fit). Inventio ejus Chio insulae debetur, et hodie laudatissimum inde est; appellatum ab eo, quod sine mola fiat. Proximum trimestri, quod e minime ponderoso tritico. Madescit dulci aqua ligneis vasis, ita ut integatur, quinquies in die mutata. Melius si et noctu, ita ut misceatur pariter. Emollitum prius quam acescat, linteo aut sportis saccatum tegulae infunditur illitae fermento (von diesem Zusatz sagt Dioskorides Nichts), atque ita in sole densatur. — Probatus autem laevore et levitate, atque ut recens sit. — Durch Beccari (dessen Untersuchung die Commentarii de Bononiensi scientiarum et artium instituto atque academia enthalten) wurde 1745 das Mehl in Stärkmehl und Kleber zerlegt.

Alkaloide.

In verschiedenen stark wirkenden vegetabilischen Substanzen hatte man schon früher einen eigenthümlichen Bestandtheil angenommen, welcher die Ursache der charakteristischen Wirkungen jener Substanzen sei. So wurde die betäubende Wirkung des Opiums bald einer darin enthaltenen kleberartigen Materie, bald einem narkotischen Extractivstoffe, bald einem flüchtigen Bestandtheile zugeschrieben; von dem letzteren glaubten Einige, er sei in dem Opium an ätherisches Oel, Andere, er sei an die harzigen Theile desselben gebunden. Keine dieser Ansichten ließ sich erweisen; bessere Resultate erhielt man bei der Untersuchung der Chinarinde. Fourcroy unterschied in dieser schon 1791 einen von dem gewöhnlichen abweichenden harzigen Extractivstoff, welchen Vauquelin 1806 bei seiner Untersuchung der verschiedenen Arten von Chinarinde noch reiner darstellte*). Gomes gab 1811 an, wenn man

Alkaloide.

*) Vauquelin bewies damals auch die Eigenthümlichkeit der Chinasäure. Das aus dem Chinaextracte sich absetzende Salz war schon längere Zeit unter dem Namen des wesentlichen Chinasalzes bekannt gewesen; der Graf de la Garaye, welcher in seiner Chimie hydraulique pour extraire les sels essentiels des végétaux, animaux et minéraux, par le moyen de l'eau pur (1745) angab, durch anhaltendes Reiben der Arzneistoffe mit Wasser erhalte man die kräftigsten Extracte, — hatte bereits dieses Salzes erwähnt, es aber jedenfalls nur sehr unrein erhalten. Hermbstädt gab 1785 an, es bestehe aus Kalkerde und einer vegetabilischen Säure, wahrscheinlich der Weinsteinsäure; Fr. Chr. Hofmann, Apotheker zu Leer, untersuchte es 1790 und fand die Säure von jeder anderen vegetabilischen verschieden; die Eigenthümlichkeit derselben behauptete auch Deschamps, Apotheker zu Lyon, 1798, aber erst durch Vauquelin's Arbeit wurden alle Zweifel an der Existenz einer besonderen Chinasäure beseitigt.

Chinasäure.

Alkaloide. den geistigen Extract der China wiederholt mit Wasser auswasche, die rothe unauflösliche Substanz trenne, die wässerige Flüssigkeit abdampfe und diesen zweiten Extract mit Kalilösung behandle, so lasse diese einen Körper zurück, welcher in Alkohol löslich sei, und daraus durch Krystallisation oder durch Fällen mit Wasser reiner erhalten werden könne; diesen krystallisirbaren Körper nannte Gomes Cinchonin. Noch mehrere Chemiker arbeiteten über diese Substanz, aber keiner von ihnen erkannte die basischen Eigenschaften derselben; die Existenz der vegetabilischen Basen wurde erst durch Sertürner's Arbeiten über die Bestandtheile des Opiums erwiesen.

Mehrere Chemiker des 18. Jahrhunderts sprechen bereits von einem krystallisirbaren Salze, welches man aus dem Opium erhalten könne. Es ist nicht zu entscheiden, welcher Art dies Salz war, und ob es aus dem Opium oder den zu seiner Behandlung angewandten Substanzen stammte; ein Alkaloid war es wohl nicht, da es von Einigen als ein saures Salz bezeichnet wurde. Die Existenz eines salzartigen Körpers in dem Opium schien sich aber bei genaueren Untersuchungen nicht zu bestätigen; Bucholz, welcher diese Substanz 1802 bearbeitete, versuchte vergebens aus dem wässerigen Extract ein etwa darin befindliches Salz durch Krystallisation zu erhalten.

Derosne, Apotheker zu Paris, publicirte 1803 eine Untersuchung des Opiums; er beobachtete, daß der in der Kälte bereitete wässerige Extract des Opiums, bis zur Syrupdicke abgedampft, durch Zusatz von Wasser getrübt werde, und daß sich ein Niederschlag absondere, in welchem sich eine Menge kleiner Krystalle befinde; er erhielt diese reiner, indem er den Niederschlag in Weingeist auflöste und krystallisiren ließ. Er bemerkte, daß jener Extract durch Alkalien gefällt werde, und daß der Niederschlag einen krystallisirbaren, salzähnlichen Körper enthalte; er hielt diesen für identisch mit dem auf die vorhergehende Weise gewonnenen, nur enthalte er etwas von dem Alkali, womit man ihn niedergeschlagen habe, in eigenthümlicher Verbindung, und deshalb grüne seine Auflösung den Veilchensyrup, was der auf die andere Art erhaltene salzähnliche Körper nicht thue. Es gelang ihm aber nicht, dem durch Fällung erhaltenen Salze diesen Antheil Alkali zu entziehen, so daß es den Veilchensyrup nicht mehr grüne; und auch nicht, dem durch bloße Krystallisation dargestellten durch Auflösen in Säure und Fällen mit Alkali diese Eigenschaft zu ertheilen. Das Opiumsalz, auf welche Art es auch dargestellt war, fand er in Säuren leichtlöslich, und fällbar durch Alkalien; er

betrachtete aber dieses Salz nicht als eine Basis, sondern begnügte sich, die Ansicht widerlegt zu haben, daß ein saures Salz in dem Opium enthalten sei. Dieses Salz hielt er weiter für eine eigenthümliche Substanz, und für einen neuen näheren Pflanzenbestandtheil; er prüfte seine Wirkung auf Thiere, und fand, daß der Genuß einer kleinen Menge davon ebenso wirke, wie der einer größeren Quantität Opium. Alkaloide.

Bald darauf, 1805, führte Sertürner*) eine Analyse des Opiums aus, welche 1806 veröffentlicht wurde. In dieser, ziemlich verworren dargestellten, Untersuchung lehrte er die Mohn- oder Opiumsäure (Meconsäure) als eine eigenthümliche vegetabilische Säure kennen, und als eine auszeichnende Eigenschaft derselben gab er an, daß sie Eisenoxydsalze röthe, ohne einen Niederschlag damit zu geben; er erhielt diese Säure, indem er den Opiumextract mit Ammoniak übersättigte, essigsaures Blei oder Barytwasser zusetzte, und den entstehenden Niederschlag mit Schwefelsäure zerlegte. In dem Opium entdeckte er weiter einen krystallisirbaren Körper von eigenthümlicher Beschaffenheit, welcher mit Säuren salzartige Verbindungen einzugehen scheine; er sprach die Ansicht aus, dieser Körper sei in dem Opium an Mohnsäure gebunden, und er verursache die eigenthümlichen Wirkungen des Opiums; zum Unterschiede von dem hypothetisch angenommenen narkotischen Stoffe nannte er diesen Körper schlafmachenden Stoff (principium somniferum). Am Ende seines Aufsatzes versicherte Sertürner, erst nach Beendigung seiner Untersuchung erfahren zu haben, daß auch Derosne einen krystallisirbaren Körper in dem Opium aufgefunden habe; nach Einsicht in die Untersuchung des letzteren glaube er doch nicht, daß der schlafmachende Stoff seine den Alkalien ähnliche Eigenschaften der Beimischung der zur Scheidung angewandten Alkalien verdanke, sondern er betrachte diese Eigenschaften als charakteristisch für die Mischung jenes Stoffes selbst.

Diese Untersuchungen wurden in der nächsten Zeit nicht weiter ver-

---

*) Fr. Sertürner starb, 58 Jahre alt, 1841 als Apotheker zu Hameln. Von ihm erschienen: »Kurze Darstellung einiger Erfahrungen über Elementarattraction, mindermächtige Säuren und Alkalien, Weinsäuren, Opium u. s. w.« (1820); »Entdeckungen und Berichtigungen im Gebiete der Chemie und Physik, oder Grundlinien eines umfassenden Lehrgebäudes der Chemie« (auch unter dem Titel: »System der chemischen Physik«; 2 Thle., 1820 und 1822); »Annalen für das Universalsystem der Elemente« (1. bis 3. Band; 1826—1830), und andere, namentlich medicinische, Schriften.

Alkaloide. folgt; die Aufmerksamkeit der Chemiker war damals anderen Gegenständen zugewandt; die Arbeiten über die Zerlegung der unorganischen Alkalien, welche in der nächsten Zeit das Interesse vielfach in Anspruch nahmen, ließen eine vereinzelte Angabe über die Existenz einer organischen Verbindung, welche alkalische Eigenschaften besitzen solle, unbeachtet bleiben. Erst spät (1814) wurde eine Abhandlung von Seguin über das Opium publicirt, welche dieser Chemiker schon am Ende des Jahres 1804 der Pariser Akademie vorgelegt hatte. Seguin zog das Opium mit Wasser aus, und fand, daß der Extract mit Alkalien einen Niederschlag gebe, welcher aus seiner Auflösung in Alkohol krystallisirte, dem Alkohol die Eigenschaft mittheile, den Veilchensyrup zu grünen, sich in Säuren löse und durch Alkalien daraus wieder fällen lasse. Er bezeichnete diesen krystallinischen Körper als eine neue matière végéto-animale (stickstoffhaltige) toute particulière, ohne jedoch bestimmter ihre alkalischen Eigenschaften hervorzuheben. Er glaubte, dieser Körper sei in dem Opium an die Säure gebunden, deren Barytsalz man aus dem wässerigen Extracte des Opiums, nachdem die vorerwähnte Substanz mittelst Kali, Natron oder Ammoniak ausgeschieden worden sei, durch Zusatz von Barytwasser erhalten könne; dieses Barytsalz zersetzte er mit Schwefelsäure, und erhielt so eine Auflösung einer vegetabilischen Säure, welche Eisenvitriollösung roth färbe; diese Säure bezeichnete er gewöhnlich als acide de l'opium, gab aber auch an, er sei geneigt zu glauben, sie sei vielleicht nur Aepfel- oder Essigsäure, welche durch eine Beimischung oder einen anderen Umstand modificirt sei.

Die allgemeinere Aufmerksamkeit auf die Existenz organischer Basen erregte erst eine Abhandlung Sertürner's »über das Morphium, eine neue salzfähige Grundlage, und die Meconsäure, als Hauptbestandtheile des Opiums«, welche 1817 publicirt wurde. Aus dem mit Wasser (oder besser, wie er in einem Nachtrage bemerkte, mit verdünnter Essigsäure) bereiteten Extracte des Opiums fällte er mit Ammoniak das Morphium, und reinigte es mittelst Alkohols; er bewies seine basischen Eigenschaften, und erklärte es für ein wahres Alkali, welches sich zunächst dem Ammoniak anschließe. Er untersuchte auch die Meconsäure genauer, und gab an, man könne sie durch Sublimation reinigen (daß hierbei eine andere Säure entsteht, fanden Pelletier und Robiquet 1832). Den von Derosne erhaltenen krystallisirbaren Körper hielt er damals für basisch meconsaures Morphium. Letztere Ansicht widerlegte Robiquet noch 1817, und erwies die Existenz

zweier verſchiedener baſiſcher Körper im Opium, von welchen der eine nach Sertürner als Morphium (wofür Gay-Luſſac Morphin vorſchlug), der andere als Narkotin bezeichnet wurde. Alkaloide.

In den nächſten Jahren, nachdem dieſe Entdeckung Sertürner's bekannt geworden war, arbeitete eine große Zahl von Chemikern an der Auffindung von vegetabiliſchen Salzbaſen. Ein Regiſter über die Entdeckung aller hierhergehörigen Subſtanzen iſt hier nicht zu geben; hervorzuheben ſind hier nur die Verdienſte, welche ſich zu jener Zeit beſonders Pelletier und Caventou um dieſen Theil der Pflanzenchemie erwarben. Sie entdeckten 1818 das Strychnin, 1819 das Brucin und, gleichzeitig mit Meißner, das Veratrin, 1820 das Chinin und Cinchonin, u. a.; Pelletier unterſuchte auch zuerſt, gemeinſchaftlich mit Dumas (1823), die quantitative Zuſammenſetzung einer größeren Anzahl von organiſchen Baſen genauer.

Verbesserungen und Zusätze.

I. Theil.

Seite 35, Zeile 16 von unten, lies »Salmiak« statt »Alaun«.

Ebendaselbst, Zeile 14 von unten, lies »Alaun, ist« statt »Salmiak, ist sehr«.

Seite 56, Zeile 14 von oben, lies: »de investigatione perfectionis metallorum oder De investigatione magisterii«.

Seite 74, Zeile 5 von oben, lies: »wie das Compound of Alchymie oder Liber duodecim portarum«.

Zu Seite 175, Zeile 1—3 von unten: Es ist hier unrichtig angegeben, daß Kunkel die Gewichtszunahme bei der Verkalkung der Verdichtung von Feuermaterie zugeschrieben habe; er berichtet nur, daß dies seiner Zeit die fast allgemein herrschende Ansicht war (vergl. Theil III, Seite 125 f.).

Seite 176, Zeile 3 von unten, lies 1679 statt 1689.

Seite 193, Zeile 3 u. 4 von oben, lies »zuerst 1723« statt »erst nach des Verfassers Tode (1738)«.

Seite 199, Zeile 7 von unten, lies »die« statt »die Möglichkeit der«.

Seite 236, Zeile 21 von oben, setze zu: »— Das von Cavendish über seine Arbeiten geführte Tagebuch ist theilweise in dem Report of the British Association for the Advancement of Science for 1839 publicirt.«

Seite 242, Zeile 20 von oben, lies »Wasserstoff« statt »Wasser«.

Seite 260, Zeile 17—19 von oben, lies »Er zeigte, daß bei der Reduction der edlen Metalle Feuerluft frei wird« statt »Er zeigte, daß — — — werden«.

Seite 269, Zeile 3 von unten, lies »genaueren« statt »genauen«.

Seite 336, Zeile 11 von oben, lies »quantitative« statt »qualitative«.

Zu Seite 347, Zeile 17 von oben. Es ist hier unrichtig angegeben, Klaproth habe das Aufschließen mittelst kohlensauren Baryts zuerst angegeben. Vergl. Theil IV, Seite 72 f.

Seite 355, Zeile 8—11 von oben, lies: »sein Manuel de l'essayeur erschien zuerst 1799, und wurde 1800 von Wolff in die deutsche Sprache übersetzt (Handbuch der Probirkunst) und von Klaproth mit Anmerkungen begleitet« statt »eine Anleitung — — — heraus«.

Seite 364, Zeile 3 von unten, setze zu: »Dalton starb 1844«.

Seite 382, Zeile 4 von unten, schalte ein: »1802 erschien von ihm A Syllabus of a course of lectures on Chemistry, delivered at the Royal-Institution of Great-Britain«.

Seite 401, Zeile 3 von unten, lies: »Pontin zu der Untersuchung des Ammoniumamalgams (1808)« statt »des Ammoniumamalgams (1808)«.

Seite 428, Zeile 9 von unten, lies »später« statt »jetzt«.

II. Theil.

Seite 12, Zeile 4 von unten, setze zu: »Als sein Todesjahr wird 1678 angegeben«.

Seite 28, nach Zeile 19 von oben, schalte ein:

Seit Welter's Empfehlung sind die Sicherheitsröhren in häufigerem Gebrauch, aber schon im 17. Jahrhundert kannte sie Glauber, und wandte sie wie ein Sicherheitsventil an. Seine Furni novi philosophici (1648) enthalten im fünften Theile folgende Stelle: »Es werden Stöpffel in die Phiolen geschliffen, darin man etwas figiren will, auf daß man solche nicht verlutiren darf, sondern nur den Stöpffel darein setzet, und ein bleyern Hütlein darauf hencket, wofern die spiritus durch übel Regierung des Fewers zu stark getrieben würden, das Glaß nicht zerspringe, sondern den Stöpffel etwas auffheben und Lufft schöpffen könne, weilen denn solcher mit einem bleyern Hütlein beschweret ist, alsobald wieder darauf sitzet, und die Phiol wieder geschlossen ist, und ist dieser Modus, die Phiolen zu stopffen, viel besser, als wann solches mit Kurck, Wachs, Schwefel oder anderen Dingen geschehen wäre; denn wenn ja übersehen wird, daß das Fewer zu starck gehet, gleichwohl das Glaß nicht brechen kann, sondern so offt der spiritus zu viel werden, der Stöpffel nur ein wenig ausläßt, und das Glaß gantz bleibet. Wiewol nun dieser modus besser als der bekandte ist, so ist doch noch ein besserer, die spiritus zu halten, und doch kein Glaß brechen kann. Nemlich dieser, daß man eine krumme gläserne Röhren machen lasse, nach beygesetzter Figur« (es ist eine ∩ förmige Röhre abgebildet, die auf eine Phiole paßt), »in welcher Bauch man ein oder zwei Loth Mercurii vivi leget, und setzet diese Sackröhren mit dem Mercurio auf die Phiol, darin die materi zu fixiren ist, und verlutire solche auf die Phiol, so kann die Phiol nimmermehr brechen.«

Zu Seite 44. Die Anwendung des Löthrohrs zu chemischen Zwecken geschah schon früher, als am angeführten Orte angegeben ist. Weniger gehört hierher, daß schon in dem Liber mutus (vergl. Theil II, Seite 224), welches in Mangets' (1702 erschienener) Bibliotheca chemica aufgenommen ist, über dessen Alter und Verfasser man aber nichts weiß, ein Alchemist abgebildet ist, welcher ein Glasgefäß mit dem Löthrohre zuschmilzt. Aber ich habe gefunden, daß schon Stahl sich des Löthrohrs ganz chemisch bediente; in seinem (1702 zuerst erschienenen) Specimen Becherianum beschreibt er das Verhalten des Antimonkalks und des Bleikalks, wenn sie auf einer Kohle mit einem tubulo caementatorio aurifabrorum (»Löthröhrichen« verdeutlicht er noch ausdrücklich) erhitzt und reducirt werden.

Zu Seite 49, Zeile 15 von unten, setze zu: »Th. v. Saussure starb 1845«.

Seite 52, Zeile 4 von oben und 10 von unten, setze »im IV. Theile« statt »im III. Theile«.

Seite 98, Zeile 11 von oben, schalte nach »Reflexionsgoniometers« ein »(1810)«.
Seite 100, Zeile 1 von unten, streiche von »wurde er ꝛc.« bis «Jahre« Zeile 16 von unten der folgenden Seite.
Seite 126, Zeile 12 von unten, streiche weg »1639«.
Seite 172, Zeile 6 von unten, lies »alchemistische« statt »juristische«.
Seite 221, Zeile 1 von oben, lies 1670 statt 1750.
Seite 300, Zeile 2 von unten schalte hinter »vier« ein »auszugsweise«.
Zu Seite 362, Zeile 4 von oben. Metallfällungen sind schon vor Basilius' Zeit beobachtet worden. So kannte schon Theophrast die Fällung des Queckſilbers durch Kupfer (vergl. Theil IV, Seite 172).

III. Theil.

Seite 64, Zeile 4 von unten, lies »potissimum« statt »postissimum«.
Seite 92, Zeile 7 von unten, lies 1735 statt 1742.
Seite 94, Zeile 15 von oben schalte hinter ferrum ein: »Anhangsweise handelt er das Queckſilber bei dem Silber ab«.
Seite 96, Zeile 3 von oben, streiche weg »später gemachte«.
Seite 191, Zeile 7 von oben, lies »Sylvius'« statt »van Helmont's«.
Seite 270, Zeile 15 von oben, lies »zu wenig beachtet« statt »gar nicht mehr benutzt«.
Zu Seite 306, Zeile 9 bis 5 von unten. Schon Stahl erwähnt in dem Specimen Becherianum (1702), daß braunes Vitriolöl bei dem Kochen farblos wird.

Register.

I. Namenregiſter.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo ſich biographiſche und andere allgemeinere Notizen finden.

Abich IV, 369.
Abul-Haſſan-Hebatollah II, 107.
Achard II, 135. III, 211, 217, 258, 369. IV, 38, 68, 74, 225, 404.
Acoſta IV, 198.
Adet I, 244. II, 424. III, 164, 294, 295. IV, 338.
Aegypter I, 22, 38, 39 (vergl. auch Alexandriner).
Aenäas Gazäos II, 153, 235.
Aetius III, 237. IV, 357.
Agarthides II, 37.
Agricola I, 90, 91, **104—107.** II, 10, 21, 25, 29, 42, 54, 55, 81, 126, 127. III, 4, 64, 92, 105, 221, 222, 228, 229, 238, 241, 253, 301, 302, 336, 339, 340, 367, 368. IV, 51, 59, 62, 72, 78, 83, 111, 112, 115. 117—119, 122, 123, 128, 137, 139, 141, 146, 147, 150—152, 171, 176, 185, 198, 201, 207, 234, 340, 357, 361, 368.
Albertus Magnus I, 48, **60—63,** 64. II, 22, 28, 40, 53, 125, 147, 157, 162, 165, 184, 185, 200, 271, 287, 288. III, 63, 99, 104, 130, 152, 221, 226, 228, 303, 304, 322, 323, 349. IV, 7, 10, 21, 83, 92—94, 110, 115, 116, 132, 133, 147, 185, 189, 196, 200.
Albucaſes I, 48, **57.** II, 20, 28, 107. III, 238, 239. IV, 144, 274, 333.
Alexander von Aphrodiſia II, 5, 27.
Alexandriner I, 50 (vergl. auch Aegypter).
Algarotus IV, 109.
Allen (B.) IV, 51.
Allen (W.) III, 292.
Almamon I, 51.
Almanſur I, 51. II, 201.
Almotaſem I, 51.
Alphons X. von Kaſtilien II, 185, 193.
Alzaharavius, ſiehe Albucaſes.
Ammermüller III, 372.
Ampère III, 250, 370. IV, 270.
Anaxagoras II, 269.
Anaximander II, 269.
Anaximenes I, 29. II, 268.
Andreä, J. V. II, 188.
Andromachus II, 106.
Angelini III, 372.
Antinori III, 211.
Apicius IV, 27.
Aquino, Thomas von, II, 165, **184,** 217 IV, 71, 94, 197, 342.
Araber I, 42, 51, 58. Alchemie bei ihnen II, 155.
Arago III, 273, 292.
d'Arcet II, 22, 131. III, 291, 292, 369. IV, 15, 18, 39, 137, 207.
Archigenes II, 52.
Archimedes II, 37.
Arfvedſon I, 353, 392, 402. III, 24, 325. IV, 41, 82, 88.
Argand II, 23.
Ariſtoteles I, **27—31,** 32, 109, 119. II, 26, 269. III, 2, 23, 188, 252. IV, 3, 89, 113.
Ariſtoteles, der angebliche, II, 149.
Armet III, 354.
Arnold Villanovanus, ſiehe Villanovanus.
Arrian III, 237.

Artephius II, 181.
Arvidſon IV, 311, 363.
Asclepios I, 26.
Asgill II, 239.
Attalus IV, 384.
Augurelli II, 195.
Auguſt v. Sachſen II, 175, 198.
Auſtin III, 247.
Avenzoar I, 48, **57.** II, 107.
Averami III, 291.
Averrhoës I, **58.**
Avicenna I, 48, **57,** 85, 94. II, 81, 88, 107. III, 238, 339. IV, 90, 91, 115, 280.

Baco, Roger I, 48, 52, **63—65,** 66, 67, 68, 96. II, 157, 162, 163, 184, 225, 229. III, 99, 221, 222, 226, 339, 340. IV, 110.
Baco von Verulam I, **144,** 162, 164. II, 61.
Bährens II, 257.
Balard III, 365, 372.
Balduinus (Baldewein) II, 230. III, 234, 327. IV, 50.
Bancroft II, 136. IV, 400.
Barba II, 126. III, 341.
Barbara, deutſche Kaiſerin, II, 195.
Barbaroſſa IV, 181.
Barchuſen II, 116, **286**—288. IV, 192, 194, 361.
Barner II, **13.**
Baron III, 56, **343.** IV, 62.
Barruel IV, 225.
Barth IV, 191.
Bartholin I, 91, **133.** II, 115. III, 254. IV, 395.
Bartoletti IV, 405.
Baſilius Valentinus I, 48, **74—80,** 86, 88, 96. II, 9, 23, 26—28, 41, 53, 111, 125, 158, 164, 167, 179, 184, 217, 222, 229, 236, 272, 292, 362. III, 3, 9, 28, 42, 64, 92, 94, 95, 99, 100, 177, 221, 223, 228, 229, 238, 239, 343—245, 250, 251, 260, 273, 297, 302—305, 311, 314, 323, 340, 346, 347, 349, 351, 367. IV, 6, 10, 21, 50, 59, 83, 90, 92, 93, 98—110, 115, 116, 122, 123, 136, 139, 141, 144, 147, 150, 161—163, 169, 170, 174, 175, 177, 180, 181, 188—191, 195, 198, 199, 201, 204, 209—211, 217, 275—277, 279, 282, 288, 299, 300, 307, 309, 312, 333, 336, 339—341, 343, 389.
Baſſe IV, 310.
Baudrimont II, 260.
Bauhin IV, 362.
Baumé II, 23, **115,** 299, 414. III, 37, 48, 71, 140, 147, 148, 156, 159, 163, 184, 227, 240, 292, 318, 341, 344. IV, 34, 62, 91, 103, 183, 187, 214, 223, 304, 310, 373.
Bayen III, 72, 144, **145, 146,** 174, 206. IV, 94, 183.
Baylies IV, 377.
Beccari IV, 406.
Beccaria III, 140, 173.
Becher I, 150, 158, **177—180,** 182, 185, 186, 192, 193, 214. II, 21, 60, 82, 129, 149, 167, 248—250, 277, 288, 308. III, 5, 13, 44, 52, 101, 108—111, 121, 137, 170—174, 253, 260, 263, 298, 335, 342, 352. IV, 70, 74, 91—93, 97, 101, 106, 139, 161, 171, 176, 179, 186, 208, 240, 247, 283, 292, 336, 337, 344, 345, 352, 384.
Beckmann II, 133. IV, 398.
Beddoes I, 382.
Begatello IV, 42.
Beguin II, **12.** III, 42, 251. IV, 192, 212, 343.
Bellovacenſis ſiehe Vincentius.
Benanci II, 114.
Benzenberg II, 259.
Beraud III, 129.
Berengarius Carpenſis IV, 181.
Bergman I, 158, **245—255,** 256, 264, 268, 272, 309, 310, 324, 336, 340, 347, 389. II, 8, 17, 29, 45—47, 64, 65, 70, 71, 74, 80, 84, 85, 87, 88, 129, 132, 255, 279, 290, 297, 300—302, 312—318, 355, 362, 363, 367, 415, 423, 424. III, 6, 10, 49, 52, 53, 56, 69, 71—73, 79, 92, 143, 144, 147, 157, 159, 165, 166, 173, 174, 185, 213, 216, 229, 231, 244, 283—285, 291, 318, 330, 337, 349, 362. IV, 9, 35, 36, 38, 39, 43—45, 55, 63, 64, 68, 69, 72, 73, 78, 80, 82, 85—87, 97, 103, 110, 111, 121, 136, 140, 142, 149, 154, 158, 159, 184, 195, 204, 215, 216, 220, 223, 236, 242, 277, 278, 282, 311, 316, 323, 349, 351, 354, 355, 362, 367, 373, 374, 380, 389, 405.
Bernhardt II, 131. III, 305, 312.
Bernoulli (J.) III, **181,** 227.
Berthier IV, 73.
Berthollet (A.) I, 332. III, 247, 311, 321.
Berthollet (Cl. L.) I, 288, 296, 316, 324, **329—339,** 355, 356, 358, 368, 369, 379. II, 73, 93, 134—136,

284, 302, 317—324, 329, 368, 369, 373, 377, 406, 417, 418. III, 18, 55, 72, 158, 160, 162, 164, 168, 207, 211, 214, 217, 247, 251, 277, 289, 294, 296, 298, 299, 310, 316, 319—321, 325, 327, 351, 353—357, 362—365. IV, 9, 11, 18, 23, 46, 103, 143, 145, 166, 188, 204, 257, 258, 266, 267, 298, 335, 337, 338, 352, 353, 368, 373—378, 384, 402.
Berzelius I, 296, 367, 389, **390—403**, 414, 420, 441. II, 48, 49, 67, 78, 81, 91, 92, 95, 96, 98, 100, 282, 284, 331, 339, 340, 379—384, 391—397, 410, 411, 420, 426. III, 19, 53, 54, 60, 82, 92, 96, 218, 235, 248, 249, 273, 299, 322, 325, 333, 334, 338, 344, 357—361, 365, 366, 371. IV, 14, 17, 23, 41, 46, 69, 73—75, 77, 80, 82, 87, 88, 103, 108, 110, 129, 130, 145, 220, 230, 237, 259—262, 269, 270, 272, 320, 330, 338, 353, 355, 356, 364, 368, 378, 391, 402.
Beſtuſcheff-Rumin IV, 149.
Beudant II, 81, 96, 99, 406, 408.
Beuther II, 173, 198, 203, 218.
Bewly IV, 66.
Beyer II, 213.
Bezzel II, 187.
Biet III, 244.
Bindheim IV, 68.
Biot I, 312, 368. III, 273, 292. IV, 49.
Biringuccio III, **221.** IV, 152, 198, 207.
Black I, 158, 225, **226—230,** 250, 268, 272, 312, 324. II, 74, 418. III, 32—41, 53, 161, 163, 184, 198, 282, 285. IV, 9, 48, 49, 54, 55, 73, 214, 248, 296, 308.
Blagden I, 310. III, 266, 268—270. IV, 278.
Boë, de le, ſiehe Sylvius.
Böhme (Jakob) II, **238.**
Boerhave I, 158, **197—201.** II, 8, 13, 14—16, 24, 227, 251, 279, 289, 290, 310, 311, 347—349, 354, 398, 400. III, 6, 11, 12, 26, 30, 31, 46, 47, 52, 62, 63, 65, 67, 76, 78, 95, 101, 115—118, 127, 128, 138, 139, 170, 172, 173, 183, 197, 198, 223, 228, 229, 235, 251, 252, 255, 256, 260, 274, 281, 306, 308, 315, 324, 332, 342, 347. IV, 9, 22, 28, 29, 60, 101, 122, 176, 178, 185, 190, 193, 194, 195, 199, 200, 242, 247, 249, 281, 282, 284, 295, 334, 335, 341, 342, 346, 348, 354, 361, 365, 394.
Böttcher II, 130, **207.**
Bohm IV, 377.
Bohn III, 229. IV, **40.**
du Bois (Jacob) II, 113.
Bollſtädt, Albert von, ſiehe Albertus Magnus.
Bondt III, 168, 236, 298, 299, 327, 366.
Bonnet III, 259.
Bonsdorf II, 95. III, 83. IV, 204.
Bonus (Petrus) II, 125, 217. IV, 132, 287.
Borel IV, 134, 135, 155.
Born I, 254. II, 168, 232. IV, 199.
Borri II, 199, 221.
Borrichius III, 254, **255.** IV, 395.
Boudet IV, 306, 390.
Bouillon-Lagrange I, 354. IV, 332, **358,** 359, 364, 366, 368.
Boulanger III, 369.
Boulduc II, 115. IV, 20, 54, 190, 192, 282, 351, 361.
Boullay I, 423. III, 83, 84. IV, 238, 271, 272, 306, 319, 320, 324, 326, 328.
Bourdelin III, **43,** 246, 343. IV, 172, 362.
Bouſſingault I, 426.
Boyle I, 145, 149, 158, **163—172,** 175, 181, 184, 193, 196, 281, 305. II, 19, 22, 23, 58—60, 69, 129, 131, 159, 244, 274, 288, 294, 295, 307, 308, 346, 347, 362, 387, 402, 403. III, 5, 10, 25, 27, 43, 100, 107, 110, 112, 122, 129, 131, 136, 137, 170, 172, 173, 180, 189, 195, 196, 224, 227, 229, 233, 238, 240, 241, 244—246, 251, 254, 255, 259, 260, 305—307, 309, 317, 329—331, 347, 350, 352. IV, 7, 20, 21, 22, 40, 48, 50, 64, 86, 101, 105, 106, 112, 119, 120, 131, 133, 138, 149, 164, 171, 172, 178, 183, 191, 195, 199, 200, 203, 209, 218, 246, 249, 255, 281, 282, 307, 329, 335, 343, 344, 358, 367, 386, 389, 398.
Braconnot IV, 365, 366, 368, 388.
Bragadino II, 201, 220.
Brand, Alchemiſt, II, 233. III, 328, 329.
Brande III, 299. IV, 298.
Brandenburg IV, 81.
Brandes III, 158. IV, 112.
Brandt II, 63. III, 31, 92, 95, 96. IV, 33, 92, 120, 123, 139, 142,

148, **153,** 154, 177, 197, 207, 210.
Braune IV, 179.
Bredberg II, 95.
Breithaupt IV, 204.
Bremſer IV, 13.
Briſſon III, 292. IV, 278.
Brogniart III, 233.
Broſſan IV, 135.
Browall IV, 92.
Brown IV, 370, 395.
Brugnatelli II, **333.** IV, 154, 317, 358, 379.
Brun III, 131.
le Brune IV, 193.
Brunfels II, **113.** IV, 362.
Buch I, 441.
Buchner IV, 363.
Bucholz (Buchholz) (C. F.) I, 342. II, 76, **118.** III, 54, 150, 158, 301, 310, 365. IV, 14, 49, 82, 89, 112, 145, 154, 155, 161, 188, 358, 377, 386, 408.
Bucholz (W. H. S.) III, 39. IV, 74, 311.
Bucquet I, 325. III, 266, 284. IV, 346.
Budé III, 229. IV, 206.
Buffon II, 84, **311.** III, 96, 118, 174. IV, 62, 74, 81, 177, 224.
Buniva I, 354.
Bunſen IV, 98.
Burrhus ſiehe Borri.
Buſſius IV, 20.
Buſſy III, 92, 289.
Buttmann IV, 86.

Cabet II, 115. III, 246, 292, 293, 344. IV, 37, **98,** 183, 304.
Cäſalpinus II, **403.** III, 132, 238, 290. IV, 152.
Caëtano II, 202.
Cahours I, 426.
Camillus Leonardus IV, 84.
Canton IV, 52.
Cap II, 127.
Cappel II, 167, 254. III, 254.
Cardanus III, **105,** 119, 132, 149. IV, 71, 84, 86, 152, 222, 305.
Carl IV, 185.
Carlisle II, 330. III, 274.
Carny IV, 39.
Carpenſis (Berengarius) IV, 181.
Carter II, 195.
Carteſius II, **386.**
Cartheuſer (F. A.) II, **116.** IV, 9.
Cartheuſer (J. F.) II, **116.** IV, 284.
Caſamila I, 65.
Caſciorolus IV, 42.
Caſtro (Johannes de) IV, 59.
Cavendiſh I, 152, 158, 225, **230—236,** 240, 250, 268, 272, 308—310, 362. II, 70, 329. III, 37, 153, 154, 157, 161, 167, 174, 184, 187, 210, 211, 216, 229, 231—233, 235, 261, 262, 264—273, 276, 277, 283, 285, 288, 306, 315, 348. IV, 9, 35, 49, 96, 179, 249, 296, 412.
Caventou IV, 411.
Chabanneau IV, 225.
Chaptal I, 289. II, **134**—137. III, 214. IV, 64, 338.
Chardenon I, 318. III, 149.
Charlard IV, 94.
Chaſtenay IV, 102.
Chataigne II, 230.
Chauſſier III, 316.
Chenevix I, 363. II, 284. III, 310, 363. IV, 166, **227,** 228, 346.
Cheſne, J. du, vergl. Quercetanus.
Chevallier IV, 380.
Chevillot IV, 89.
Chevreul I, 420. II, 136. IV, 237, 262, 386—389.
Chineſen — Alchemie bei den II, 150.
Chiron I, 26.
Chriſtian IV. von Dänemark II, 171, 199.
Cioni III, 275.
Clajus II, 234.
Clark II, 410. III, 333.
Clarke IV, 44.
Clayton III, 224.
Clemens Alexandrinus II, 146.
Clément II, 136. III, 295, 296, 306, 320, 321, 371.
Cleopatra II, 148.
Clouet IV, 143, 375.
Cluzel III, 321.
Cnöffel IV, 89.
Cnoll III, 341.
le Cointe IV, 206.
Colin III, 366. IV, 320, 329, 372.
Collet-Descotils IV, 80, **229,** 379.
Columella IV, 5.
Condorcet III, 212.
Configliachi II, 333.
Conring I, 91, **134.** II, 247.
Conſtantin von Carthago II, 107.
Conſtantini IV, 350.
Cor (Coeur, Cuer) le, ſiehe Le Cor.
Cordus II, 10, 113. IV, 299, 300, 304, 312.
Cornarius II, 115.
Cornette IV, 305.

Cosmus III. von Toscana III, 291.
Coſtäus II, 22.
Courtenvaur IV, 310, 334.
Courtois III, 371.
Core III, 44.
Cramer, J. A. II, **44.** IV, 157.
Crato von Kraftheim II, 29.
Crawford III, 163. IV, 44, 47.
Crell III, 153, 160, **163,** 344. IV, 38, 224, 385, 390.
Crinot II, 175.
Croll I, 90, **112.** II, 114. III, 9, 352. IV, 19, 108, 192, 202, 212, 301, 361.
Cronſtedt II, **45,** 46, 80, 87. III, 92. IV. 42, 78, 85, 157—159, 204, 223.
Crüger IV, 395.
Cruikſhank II, 331, 332. III, 289, 295, 296, 364. IV, 47.
Cullen I, **226.**
Cunäus II, 328.
Curaudau III, 59, 310, 354. IV, 13, 14, 16, 376.

Dabit IV, 317, 324—327, 338.
Daguerre IV, 13.
Dalberg III, 258.
Dalton I, 296, 362, **363—368,** 370, 389, 396. II, 77, 369—374, 377—379, 388—391, 425, 426. III, 287, 299. IV, 262, **412.**
Damocrates II, 105.
Daniel v. Siebenbürgen, Alchemiſt, II, 252.
Darcet vergl. d'Arcet.
Darracq IV, 48, 155, 338.
Davidſon III, 210.
Daviſſon II, 18.
Davy (E.) IV, 226.
Davy (H.) I, 296, 374, **375—383,** 385, 386, 387. II, 137, 281, 282, 332—338, 373, 390, 419, 420. III, 18—21, 60, 80, 81, 83, 92, 167, 188, 217, 236, 247—249, 292, 299, 311, 333—335, 344, 350, 351, 356—358, 360, 361, 363—366, 370—372. IV, 11—18, 45, 46, 55, 66, 70, 75, 110, 151, 185, 194, 226, 412.
Davy, J. I, 383. III, 358, 364—366, 371. IV, 129, 130.
Decroizille II, 134.
Dee II, 197, 220.
Dehne IV, 123.
Deimann II, 329. III, 168, 217, 236, 274, 287, 296, 298, 327, 366,
Delametherie, ſiehe Metherie, de la.
Delisle, Romé, II, 80, **85.**
De l'Isle, Alchemiſt, II, 232.
Delius, H. F. II, 29, **63.** IV, 38, 135.
Delle, M. de, II, 196.
Del Rio IV, 80.
Demachy I, 193, 208. II, 116, **131,** 297. III, 26, 46, 147, 159, 189, 257, 258 281, 352. IV, 130, 135, 197.
Demeſte IV, 141.
Democritos I, **27.** II, 20. IV, 70, 161.
Democritos, der angebliche, II, 149, **152,** 162, 232. IV, 28, 185.
Democritus (Chriſtianus) IV, 370.
Derosne IV, 346, 408—410.
Desaguliers II, 328.
Des Cartes, ſiehe Carteſius.
Deschamps IV, 407.
Descotils, ſiehe Collet-Descotils.
Desfoſſes IV, 306.
Desormes II, 136. III, 59, 295, 296, 306, 320, 321, 371. IV, 225.
Deyeux III, 302. IV, 159, 247, 368, 405.
Dickinſon II, 180. III, 255.
Dierbach II, 176 210.
Diesbach IV, 370.
Dilherr II, **239.**
Diodor II, 121. III, 253.
Dioscorides I, **32,** 33, 36, 41, 52. II, 25, 26, 28, 51, 105. III, 8, 23, 27, 28, 98, 103, 237, 301, 345. IV, 4, 24—27, 47, 48, 51, 56, 79, 89, 90, 97, 100, 104, 107, 113, 114, 116, 121, 132—136, 143, 146, 164, 165, 167—169, 172, 173, 180, 184, 332, 339, 377, 382, 383, 392, 400, 403, 406.
Dippel II, 177. IV, **370,** 394.
Disjonval IV, 402.
Dizé II, 135. IV, 39.
Döbereiner I, 384. III, 169. IV, 81, **226,** 227, 238, 244, 262, 269, 271, 299, 327—329, 338, 356, 364.
Dörrfurt IV, 358.
Dollfuß III, 312.
Donovan IV, 366.
Doſſie II, 131. III, 244, 306,
Dovin III, 240.
Drebbel II, **126.** III, 305. IV, 131, 398.

Dubois II, 206.
Ducas (Michael) IV, 59.
Duchesne, siehe Quercetanus.
Duclos II, **61**. III, 120. IV, 354.
Dufay II, 328. III, 330.
Duhamel I, 158, 207, **218—220.** II, 63, 130, 132, 399. III, 55, 69, 240, 259, 330. IV, 31—34, 36, 37, 123, 304, 308, 341, 348.
Dulong I, 384, 401, 411. II, 395, 396. III, **21,** 22, 83, 235, 273, 334, 361, 366. IV, 227, 244, 355.
Dumas I, 296, 315, 404, 418, **421—427,** 437. II, 397. III, 187. IV, 216, 238, 271, 272, 320, 324, 326, 328, 330, 391, 402, 411.
Du Monceau, siehe Duhamel.
Durande I, 324. IV, 334, 353, 368.

Ebner IV, 115.
Eck, Paul, III, 119. IV, 199.
Eckartshausen II, 259.
Edwards IV, 89.
Eggertz IV, 77.
Egypter, siehe Aegypter.
Ehrhart III, 368.
Einhof II, 137.
Ekeberg I, 349, 389. III, 92. IV, 68, **77,** 145.
d'Elhujart I, 246. III. 92. IV. 69, 78.
Eller I, 158, **204—205,** 206, 208. II, 398. III, 114, 189, 256, 259.
Elsholz III, 196, 306, 367.
Enée III, 298.
Engelhart III, 333. IV, 162.
Engeström II, 21, 45, 46. IV, 64, 159.
Epicur II, 385.
Erastus I, 90, **107.** II, 247.
Erdmann IV, 356.
Erman III, 96. IV, 13, 226.
Ernst Ludwig von Hessen-Darmstadt II, 172, 210.
d'Espagnet II, 219, 223, 234.
Ettmüller II, **13.** IV, 60, 212.
Ettner II, 250.

Fabbroni II, 136. IV, 298.
Fabricius IV, 118.
Fallop II, 113.
Faraday I, 296, 403, **404—410.** II, 340, 410. III, 93, 188, 284, 300, 351, 360, 366. IV, 143, 378.
Fauceby II, 194.
Faujas de St. Fond II, 127.
Du Fay, siehe Dufay.
Ferber IV, 162.
Ferdinand III, deutscher Kaiser, II, 171, 199, 219.
Festus IV, 114.
Le Fèvre, siehe Lefèvre.
Figuier III, 289.
Figulus II, 233.
Fischer II, 364—366. III, 150. IV, 308, 362.
Flamel I, 48, **72.** II, 157, **174,** 181, 182.
Fontana III, **209,** 258, 288, 289.
Fontaineu IV, 74.
Forchhammer IV, 89.
Fordyce III, 150.
Forense II, 198.
Formey II, 117.
Fortin III, 272.
Fortunius Licetus III, 327.
Fourcroy I, 289, 296, 316, **324—329,** 350, 353. II, 73, 284, 306, 317, 377, 417, 418. III, 7, 55, 73, 96, 160, 162, 164, 214, 262, 263, 272, 273, 277, 293, 294, 296, 299, 312, 316, 319, 334. IV, 44, 49, 55, 64, 89, 99, 103, 135, 187, 229, 237, 256, 266, 306, 317, 318, 323—327, 332, 335, 252, 353, 357, 360, 363, 364, 368, 375, 380, 381, 386, 394, 407.
Franck v. Franckenau II, 244.
Franklin II, 328.
Franz I, deutscher Kaiser, III, 291.
Franz Karl, Herzog von Lauenburg, I, 173.
Fremy IV, 145, 387.
Frieben IV, 218.
Friedrich von Holstein III, 291.
Friedrich II. von Preußen II, 200.
Friedrich von Würtemberg II, 198, 201, 205.
Friedrich Wilhelm von Brandenburg I, 174.
Frobenius IV, 299, 302—305, 312.
Fuchs (J. N.) II, **93**—95. III, 372. IV, 72, 104, 130, 188, 204.
Fuchs (L.) II, 113.

Gadolin I, 246, 349. III, 53. IV, 68.
Gahn I, 246, 256, 264, 389. II, **47**—49, 84, 129. III, 330. IV, 43, 77, 354.
Galenus I, **37,** 47, 85, 94, 140. II, 106, 146. III, 28. IV. 10, 180, 383.
Galilei I, **143.**
Gallisch IV, 124.

Galvani II, **329,** 330.
De la Garaye IV, 407.
Garlandus, siehe Hortulanus.
Gaßmann II, 187.
Gaultier de Claubry III, 372.
Gay-Lussac (J.) IV, 365.
Gay-Lussac (L. J.) I, 296, **368—374,** 379, 380, 429, 431. II, 281, 376—379, 406. III, 18—20, 22, 60, 81, 166, 187, 235, 248, 273, 311, 316, 317, 325, 333, 344, 354—357, 360, 363, 364, 366, 370—372. IV, 13—18, 23, 46, 129, 145, 237, 244, 258—261, 263, 268, 269, 271, 272, 298, 299, 306, 319, 320, 325—327, 353, 378, 379, 411.
Gay-Lussac u. Thénard I, **385—388** (vergl. bei jedem derselben).
Geber I, 46, 48, **51—56,** 62, 64, 69, 165. II, 20, 22, 24—26, 28, 40, 125, 162, 165, 166, 178, 220, 246, 271, 343, 398, 402, 421, 422. III, 3, 9, 28, 63, 77, 94, 97, 98, 104, 106, 119, 130, 170—173, 176, 177, 220, 224, 225, 228, 237, 239, 242, 301—303, 322, 336, 339, 345, 348, 349, 351. IV, 5, 10, 20, 28, 35, 58, 90, 91, 94, 100, 107, 115, 128, 132, 133, 135, 136, 144, 147, 161, 165, 168, 169, 174—176, 182, 185, 189, 196, 197, 200, 201, 208, 209, 216, 273, 331, 333, 339, 340, 342, 347, 365, 367.
Gehlen III, 93. IV, 73, 87, 155, 228, **363,** 377.
Geiger I, 436.
Gellert II, 297.
Gellius IV, 57.
Gengembre III, 266, 318, 334.
Gentilis de Fulgineo II, 110.
Geoffroy (Cl. J.) I, **216.** II, 61. III, 65, 241, 256, 274, 306, 312, 330, 341—343. IV, 14, 60, 61, 93, 103, 122, 249, 278, 351, 371, 372, 384, 389, 395, 396.
Geoffroy (Sohn des Vorhergehenden) IV, 111.
Geoffroy (St. F.) I, 158, **213—216,** 218, 251. II, 23, 69, 115, 251, 279, 290, 295—297, 298, 423. III, 45, 115, 224, 246, 308. IV, 20, 122, 139, 302—304, 370, 371, 389, 395.
Georgi IV, 74,
Gesner (J. A.) IV, 157.
Gesner (C.) II, **83.** III, 289, 290. IV, 118, 300, 393.
Gilbert aus England IV, 180.
Gilbert (L. W.) II, 419. III, 319. IV, 14, 125.
Gilbert (W.) II, 328.
Gilpin IV, 278.
Giorgi III, 275.
Giroud IV, 39.
Girtanner III, 40, 42, **160,** 217, 311, 333, 335, 353. IV, 46, 266—268.
Givry II, 60.
Glaser II, **12,** 21, 115. IV, 19, 191, 361.
Glauber I, 91, **128—133,** 178. II, 21, 25, 29, 42, 57, 69, 114, 127, 128, 242, 287, 293, 295, 302, 345. III, 10, 66, 78, 224, 227—229, 234, 238, 241, 244, 250, 307, 323, 347—350, 352, 362. IV, 7, 20, 21, 22, 40, 72, 88, 96, 97, 101—104, 108, 109, 119, 123, 133, 136, 149, 164, 166, 170—172, 197, 199, 200, 202, 208, 212, 216—218, 249, 309, 321, 334, 335, 351, 393, 395, 404, 405, 413.
Gmelin (Chr.), I, 392, 403. II, **100.** IV, 41, 67.
Gmelin (J. C.) II, **100.**
Gmelin (J. F.) II, **100,** 133. III. 163.
Gmelin (J. G. d. A.) II, **100.**
Gmelin (J. G. d. J.) II, **100.**
Gmelin (L.) I, 441, f. II, 81, **100,** 101. III, 360. IV, 328, 330, 353, 364, 378.
Gmelin (P. F.) II, **100.**
Gobet II, 127. III, 131.
Göckel IV, 134.
Göttling II, 23, 65, 117. III, 154, **158,** 159. IV, 38, 45, 66, 284, 317, 335.
Gomes IV, 407, 408.
Goulard IV, 342.
Gould III, 306.
Gravenhorst III, 240, 309.
Gray II, 328.
Gregor III, 92. IV, **76.**
Gregory I, 436.
Gren I, 342, 349. II, 306, 326, 399, 419. III, 7, 148, **150,** 151, 157, 158, 160, 211, 216, 288. IV, 296, 386, 391, 394.
Grethser II, 247.
Grew IV, 52.
Griechen I, 24.
Grosse II, 297. III, 102. IV, 304, 348, 351.
Grotthuß II, 336. IV, 378.

Grüzmacher IV, 390.
Gualdus II, 181.
Guericke I, 181. II, 328.
Guerin-Varry IV, 356.
Güstenhöver II, 204.
Guimet IV, 67.
Gulielmini II, 83, **404**.
Guyton de Morveau I, 296, 316, **317—324.** II, 23, 167, 255, 284, 303, 316, 415—418. III, 59, 147, 149, 150, 160, 162, 211, 285, 289, 292, 293, 295, 312, 365. IV, 34, 38, 39, 44, 67, 68, 123, 143, 225, 266, 305, 306, 313, 353, 368, 373, 374.

Hänle I, 436.
Hagemann III, 365.
Hagen II, **117.** IV, 35, 38.
Hagendorn IV, 360.
Hahnemann II, 131, 399. III, 24, 42, 319. IV, 95, 135.
Haimo II, **156,** 184, 233.
Hain II, 232.
Hales III, 32, 127, 139, 140, 173, **182,** 183, 187, 197, 200, 206, 233, 246, 273, 281, 348.
Haller, A. v., I, 212.
Halley IV, 206.
Hamel, du, siehe Duhamel.
Hanemann IV, 177.
Hankwitz III, 330, 332. IV, 302, 303.
Harbach II, 171, 199.
Hardouin IV, 24.
Hare II, 24.
Harris IV, 186.
Hartmann II, **18.**
Harun al Raschid I, 51.
Hassenfratz II, 424. III, 272. IV, 243.
Hatchett I, 363. III, 54, 92. IV. 77.
Hauch III, 217.
Haupt III, 337.
Hausmann (J. F.) II, **49,** 92.
Hausmann (J. M.) IV, 402.
Hauy I, 351, 352. II, 80, 81, 85, **86,** 88—96, 404—407, 409. IV, 49, 68.
Hawskbee III, 196, 214.
Hayek, Th. v., II, 196.
Hebenstreit I, 255, 264.
Heeren IV, 326.
Heim IV, 204.
Heinrich VI. von England II, 193.
d'Hellancourt III, 272.
Hellot I, 158, **216—218.** II, 130. III, 12, 234, 330, 332, 337. IV, 61, 123, 124, 156, 304, 322, 323, 399, 401.
van Helmont (Fr. Merc.) II, **169.**
van Helmont (J. B.) I, 86, 90, **116—127,** 135, 136, 140. II, 56, 57, 69, 158, 162, 164, 168, 176, 241—243, 273, 344, 354, 386. III, 24—26, 29, 32, 51, 62, 66, 77, 124, 170, 178, 179, 188, 190, 224, 227, 232, 243—245, 251, 259, 262, 280, 284, 285, 314, 325, 336, 349. IV, 11, 72, 95, 163, 171, 234, 235, 246, 248, 249, 289, 291, 347, 380, 393, 414.
Helvetius II, 169.
Henckel (J. F.) II, 61, 305. III, 49, 254, 343. IV, 92, 120, 148, **154,** 157, 204.
Henkel (G. M. G.) IV, 308.
Hennel IV, **323,** 326.
Henry (Th.) III, **160.**
Henry (W.) III, **161,** 247, 299, 354. IV, 380.
Henshaw II, 231.
Heraclides II, 104.
Heraclit I, 29. II, 268.
Heras II, 104.
Hermann III, 92. IV, 124, 125.
Hermbstädt I, 264, 342. II, 73, 117, **136,** 137. III, 24, 160. IV, 311, 317, 332, 349, 352, 357, 374, 407.
Hermes Trismegistos II, **145—148.**
Herodot I, 23. III, 237. IV, 56, 126, 137, 208, 382.
Herophilos II, 104.
Herschel III, 316.
Heyer IV, 68.
Hiärne II, **19,** 61, 100. III, 9, 42, 127. IV, 157, 363.
Hjelm III, 92. IV, 80.
Hieronymus IV, 28.
Higgins II, 388, 390. III, 261, 362. IV, 172, 204.
Hildebrandt II, 326. III, 6.
Hindenburg III, 151.
Hiob II, 148.
Hippocrates I, 26, 140. II, 52, 286. IV, 382.
Hirsch, L. v., II, 239.
Hisinger I, 395, 400, 401. II, 331. III, 53, 93. IV, 69, 87.
Hobson IV, 120.
Höfer (H. F.) III, 344.
Höfer (F.) III, 340. IV. 274.
Hoffmann (G. A.) II, 129.
Hoffmann (Fr.) I, 158, **193—196,**

205, 209. II, 19, 61, 182. III, 10, 54, 63, 100, 115, 116, 172, 224, 246, 251, 280, 281, 284, 285, 293, 317, 332. IV, 52—54, 58, 60, 63, 138, 156, 187, 212, 213, 264, 283, 301, 303, 304, 308, 313, 314, 317, 321, 362, 367, 396, 398
Hofmann (F. C.) IV, 407.
Hofmann (J. M.) II, 19.
Holker III, 306.
Hollandus (J.) I, 48, **72,** 73. II, 157, 221, 226, 231. III, 243, 244, 336. IV, 19, 20, 50.
Hollandus (J. J.) I, 48, **72,** 73. II, 157, 164, 180.
Holme IV, 49.
Homberg I, 158, **181—183,** 185, 213—215. II, 19, 23, 69, 167, 251, 254, 355, 402, 404. III, 9—11, 29, 30, 62, 114, 124, 170, 308, 331, 336, 342. IV, 50, 64, 65, 119, 137, 363, 396.
Honauer II, 201, 253.
Hooke II, 288. III, 131, **133,** 134, 171, 191, 199.
Hope III, 53. IV, 47.
Hortulanus II, 147, **156,** 166. IV, 347.
Houtou-Labillardière IV, 244, 357.
Howard IV, 379, 386.
Hoy IV, 52.
Hugens IV, 307.
Humboldt I, 369, 372, 373, 429. II, 137, 377. III, 160, 273 IV, 46, 80.
Hutchins IV, 179.
Hutton III, 240.

Jacobi IV, 186.
Jacquin (J. v.) III, **38,** 58, 184.
Jacquin (N. J. v.) III, **38.** IV, 80.
Jamblichos II, 145.
Javary II, 261.
Le Jay de Suvigny IV, 66.
Jeanetty IV, 225.
Jeßner IV, 134.
Ilsemann IV, 87, 131.
Imperato III, 290.
Ingenhouß II, 137. III, 208, 210, 298. IV, 46.
Johann XXII, Papst, II, 192.
Johann von Brandenburg II, 186.
Johann Georg II. von Sachsen I, 174.
Johann von St. Amando IV, 393.
Johannes Actuarius II, 108.
Johannes, der Evangelist, II, 149.
John IV, 88, 125, 353, 386.
Johnson IV, 185, 280.
Isidorus Hispalensis III, 2, 3, 94, 253. IV, 58, 114, 137, 160, 173, 174, 196, 398.
Isle, de l', siehe Delisle.
Isle, de l', Alchemist, II, 232.
Israeliten I, 24.
Ittner IV, **376,** 377.
Jüngken II, **116.**
Julius Heinrich, Herzog von Lauenburg, I, 173.
Julius Maternus Firmicus II, 4, 151, 220.
Juncker I, 193 III, **114,** 128, 129, 149. 330. IV, 177, 179, 213, 242, 249. 264, 284, 405.
Justi IV, 43, 111.

Kaim IV, 78, 85.
Kalid, Sultan, II, 193.
Kant II, 325.
Karsten III, 24, 150, 350. IV, 125, 225.
Keir III, 163, 232, 277, 284.
Kelley II, 197, 203, 220.
Kennedy IV, 37.
Kepler II, 126.
Keppler I, **143.**
Kerkring IV, 108.
Kestner IV, 353.
Kindt IV, 395.
Kircher II, **248.** IV, 212.
Kirchhof, Alchemist, II, 172.
Kirchhoff IV, 187. 238, 406.
Kirchmayer III, 328.
Kirkeby II, 194.
Kirwan I, 226, 363 II, 67, 70, 73, 74, 305, 315, 355. III, 6, 11, 69, 147, **153,** 154, 156. 158, 161—163, 174, 187, 251, 264, 267, 276, 288, 289, 309, 319, 334, 353. IV, 38, 49, 76, 143.
Klaproth I, 296, 340, 341, **343—349,** 351, 355, 395, 411, 414. II, 29, 66, 75, 76. 81, 88, 91, 93, 101, 117, 240, 409. III, 24, 53, 54, 58, 92, 150. 160. 275. 310, 331, 337. IV, 8, 36, 37, 47, 49, 61, 67—70, 72. 73, 76, 80—82, 86, 87, 110, 140, 150, 151, 166, 204, 363, 369, 412.
Kleist II, 328.
Klettenberg II, 203.
Knape IV, 390.
Knight IV, 225.
Koffsky II, 158.

Kortüm II, 257.
Koſegarten IV, 358.
Krafft III, 328, 329.
Kraft IV, 74.
Kranz III, 38.
Kratzenſtein III, 254.
Kriel IV, 187.
Krohnemann II, 202.
Krüger III, 372.
Kunkel I, 149, 158, **173—177,** 178, 180, 181, 184. II, 22, 29, 44, 60, 115, 129, 131, 159, 164, 168, 181, 243, 244, 251, 277. III, 5, 26, 30, 44, 55, 62, 63, 100, 108, 124, 125, 126, 170, 172, 174, 228, 234, 245, 246, 261, 265, 291, 302, 303, 305, 323, 325—329, 331. IV, 7, 8, 40, 50, 63, 91, 101, 119, 130, 131, 133, 153, 162, 176, 178, 185, 190, 193, 194, 199, 200, 201, 203, 207, 209, 210, 214, 215, 219, 283, 295, 308, 345, 348, 394, 396, 412.

Laaz II, 195.
Lambe III, 354.
Lamotte IV, 149.
Lampadius II, 66. III, 93, **320,** 321. IV, 11, 204, 369.
Lana IV, 50.
Landriani III, 209.
Lane III, 283.
Langsdorff III, 151.
Laplace I, 289, 312. II, 329, 377. III, 160, 208, 266, 268, 271, 274, 286.
Laporte-Dutheil III, 220.
Laſius III, 344.
Laskaris II, 207, 210.
Laſſaigne IV, 380.
Laſſone III, 262, 293. IV, 120, 350.
Laubet IV, 326.
Laugier IV, 81.
Lauraguais II, 131. IV, 304, 310, 334.
Lauwerenburgh III, 168, 217, 236, 296, 298, 299, 327, 366.
Lavoiſier I, 145, 274, 283, 292, 295, **299—315,** 316, 317, 322, 319, 324, 326, 327, 329—335, 340. II, 17, 24, 73, 134, 255, 280—282, 302, 329, 349, 367, 377, 400, 417—420. III, 7, 16—18, 41, 57, 69, 80, 141, 144—148, 151, 154—156, 159, 160, 162, 165, 166, 168, 171—174, 186—188, 198, 203, 204, 206—208, 210, 212—214, 216, 231—233, 235, 257, 258, 265—272, 274, 284—289, 292, 293, 299, 310, 316, 332—334, 343, 353. IV, 11, 45, 52, 64, 66, 75, 145, 148, 177, 183, 237, 242, 243, 248—257, 260, 261, 265, 266, 268, 282, 284, 285, 296—298, 305, 335, 337, 338, 385, 404.
Leblanc II, 135, 405, 408. IV, 39, 159.
Leca IV, 199.
Le Cor (Coeur, Cuer) II, 194.
Lefèbvre (Lefêvre) II, **12,** 115, 274, 398. III, 42, 120. IV, 148, 245, 350.
Legay II, 131.
Le Jay de Suvigny IV, 66.
Lehmann (J. C.) IV, 360.
Lehmann (J. G.) IV, 78, 81, 154.
Leibnitz II, 190. III, 254, 328, 368.
Leidenfroſt III, 257.
Lelièvre IV, 39.
Lemere III, 240.
Lemery (L.) I, **185,** 214. II, 399. III, 221, 224, 225, 342, 343. IV, 65, 122, 123, 139, 144, 149, 183, 192, 246, 354, 367.
Lemery (N.) I, 158, 181, **183—185,** 213, 218. II, 7, 12, 13, 115, 278, 308, 403, 404. III, 4, 13, 14, 25, 29, 31, 32, 37, 44, 54, 56, 62, 65, 66, 74, 75, 78, 108, 123, 141, 152, 170, 173, 223, 224, 238, 240, 245, 260, 261, 263, 264 273, 305, 311, 312, 317, 323, 342. IV, 19, 29, 91, 92, 96, 97, 101, 102, 105—107, 111, 112, 119, 122, 136, 139, 141, 147, 148, 155, 175, 183, 186, 190—194, 200, 203, 212, 213, 240, 245, 281, 282, 290, 291, 307, 312, 333, 336, 342, 345, 352, 354, 358, 360—362, 365, 393.
Le Mort, ſiehe le Mort.
Lentilius II, 60.
Leo Africanus II, 106.
Leonhardi IV, 82, 97, 316.
Leontius IV, 67.
Leopold I, deutſcher Kaiſer, II, 172, 199.
Le Roy, ſiehe le Roy.
Le Royer, ſiehe le Royer.
Leucippus II, 385.
Lewis IV, 71, 223.
Leyſſer II, 176.
Libavius I, 90, **112—115,** 116. II, 7, 11, 15, 18, 24, 43, 55, 56, 114, 158, 167, 218, 405. III, 42, 50, 103, 105, 172, 178, 215, 223, 238, 239, 250, 279, 297, 302, 304, 305, 308, 313, 314, 317, 340, 346,

347, 351, 367. IV, 7, 21, 60, 62, 70, 84, 86, 91, 95, 97—101, 105, 107, 108, 111, 112, 118, 121, 122, 130, 136, 141, 144, 152, 153, 163, 164, 170, 176, 183, 185, 189, 192, 195, 197, 202, 203, 217, 240, 245, 280, 281, 282, 288, 301, 305, 312, 321, 333, 342, 343, 357, 359, 361, 366, 391—393, 403.
Licetus III, 327.
Lichtenstein IV, 360.
Lieber, siehe Erastus.
Liebig I, 296, 373, 404, 413, 418, **427—437**. II, 410. III, 361. IV, 237, 262, 272, 321, 324, 328, 330, 361 364, 379, 381 402
Liebig u. Wöhler I, **438—440**, (vergl. bei jedem derselben).
De la Ligerie IV, 102, 103.
Limburg II, 297.
Link (H. F.) II, 326. IV, 69.
Link (J. H.) IV, 157.
Linné I, 245. II, 46, 80, 82, 84, 91. IV, 79, 157.
Lister III, 244.
Lodetti II, 114.
Löhneiß IV, 118.
Löwig III, 372.
Lorgna IV, 34.
Loris, Guillaume de, II, 185.
Lowitz II, 135. III, 289. **346**. IV, 11, 47, 204, 277, 278, 304, 334, 405.
Lubbock III, 161, 164, 165, 212.
de Luc III, 189.
Lucas, Paul, II, 181.
Ludolf IV, 186, 310.
Ludovici II, 116. III, 29. IV, 352.
Lullus, Raymund, I, 48, **67—72**, 75. II, 20, 22, 23, 28, 110, 148, 157, 162, 164, 171, 174, 178—180, 184, 193, 216, 217, 221, 223, 225, 235, 237, 271. III, 99, 152, 221, 227, 228, 242, 244, 245, 302, 339, 349. IV, 6, 162, 174, 175, 182, 194, 201, 274, 277, 279, 281, 282, 286, 299, 306, 307, 340, 352, 393.
Luther II, 238, 246.
de Luyart, siehe d'Elhujart.
Luzuriaga III, 211.

Macaire IV, 330, 347.
Macbride III, 37, 38, 184, **282**, 283. IV, 296.
Macgregor III, 351.
de Machy, siehe Demachy.
Mackenzie III, 292.
Macnab III, 306.
Macquart IV, 81.
Macquer I, 158, **220—224**, 268, 325, 330. II, 8, 24, 130, 131, 305, 414. III, 16, 31, 41, 49, 50, 52, 56, 115, 118, 141—143, 147, 150—152. 156, 159, 186, 212, 234, 246, 260, 265, 287, 288, 292, 336. IV, 51, 52, 71, 74, 87, 95, 96, 103, 136, 177—179, 187, 192, 223, 242, 282, 284, 310, 315—317, 323, 337, 346, 355, 372, 385, 390, 394 399—401.
Magelhaens III, 209.
Maginus IV, 42.
Magnus I, 392. II, 410. III, 372.
Malouin II, **115**. IV, 120, 123.
Mamugnano, siehe Bragadino.
Marcet I, 401. II, 24. III, 322. IV, 330, 347.
Marcus Graecus III, **320** f., 226. IV, 273, 392.
Maret I, 324. IV, 353, 368.
Marggraf I, 158, **208—211**, 212, 303. II, 29, 63, 69, 115, 132. III, 47, 49, 52, 53, 114, 229, 256, 257, 330, 332, 333, 336, 337, 368. IV, 8 33, 36, 37, 43, 44, 52, 55, 61, 63, 64, 67, 93—95, 120, 137, 138, 172, 199, 200, 203, 216, 223, 349 350, 354, 363, 395, 404, 405.
Marherr II, 297.
Maria II, 150.
Martini II, 171.
Martius IV, 5.
Martmeyer IV, 301.
Masson IV, 306.
Mathesius IV, 117, 118, 153.
Mathioli IV, 162
Matteucci IV, 347.
Mayer, J. T., III, 151, 217.
Mayerne, siehe Turquet.
Mayow II, 294, 347. III, 14, 15, 131, **134**, 135, 171, 173, 181, 186, 191—194, 196, 197, 199, 206, 214, 224, 225, 230, 232, 244, 260, 309, 310. IV, 22, 148, 290.
Medina (Bartholom. v.) IV, 198.
Meidinger II, 177.
Meißner IV, 81, 125, 411.
Melanchthon II, 246.
Melich II, 114.
Menecrates IV, 384.
Menghini IV, 139.
Menon IV, 372.
Mercati IV, 84, 86.
Merlin II, 156.
Merret II, 127, 131. III, 306.

Merſenne IV, 206.
Metherie, de la, III, **147,** 160, 163. 265. IV, 373. 390.
Meuder III, 343. IV, 103.
Meun, Jean de, II, 185.
Meusnier II, 377. III, 272, 293.
Meyer (J. C. F.) III, 92, 368. IV, 38, 39, 45, 62, 73, 140, 159.
Meyer (J. F.) III, 16, 34—42, 317, 318. IV, 214, 341, 373.
Michael Pſellus, ſiehe Pſellus.
Michaelis II, **239.**
Milly IV, 224.
Milner III, 232.
Minderer IV, 341.
Mitſcherlich I, 296, 392, 403, 411, 413, **414—418.** II, 81, 92, 93, 95, 96, 396, 397, 407—409. III, 250, 338. IV, 73, 89, 364.
Mobel IV, 355.
Mohs II, 81, **97,** 98, 99.
Monceau, du, ſiehe Duhamel.
Monge I, 288, 320, 331. II, 134. III, 162, 268, 269, 272. IV, 143.
Monheim IV, 94.
Monnet III, 92, **159,** 369. IV, 43, 92, 158, 190, 349, 353.
Monro IV, 35, 366.
van Mons III, 59, 169, 363. IV, 46.
Montamy IV, 86.
Montet IV, 37.
Morechini III, 371.
Morienes II, 182, 233.
Morne II, 190.
Morozzo III, 289.
le Mort II, **116.** IV, 155, 193.
Mortimer IV, 303.
Morveau, ſiehe Guyton.
Moſander I, 392. III, 53. IV, 69.
Moſer II, 121, 123, 148.
Moult IV, 52.
Müllenfels II, 206.
Müller (P.) IV, 341.
Müller v. Reichenſtein I, 348. III, 92. IV, 109, 110.
Mulder IV, **238,** 239.
Mundan II, 180.
Murray III, 93, 299, 357, 358, 366.
Muſſchenbroek II, 328.
Muſſin-Puſchkin IV, 81, 225.
Mynſicht I, 90, **112.** II, 114. IV, 189, 351.

Naumann II, 81, **101.**
Navier IV, 308.
Neiſſe, Ludwig v., II, 213.
Neri II, 127, 131. IV, 162, 217.
Nettesheim II, **214,** 229.
Neumann I, 158, **202—204,** 208. II, 115. III, 30. 46, 56, 114. IV, 20, 54, 91, 123, 193, 362, 395.
Newman II, 24.
Newton I, 225. II, 290, **309,** 310. III, 6. 125, 170, 189, 227, 255, 291. IV, 137, 302. 303.
Nicholſon II, **330.** III, 274.
Nicolaus von Alexandrien II, 107.
Nicolaus Myrepſus II, 110.
Nieuwland III, 168, 236, 327.
Nordenſkiöld I, 392. II, 95.
Norton I, 48, **74.** II, 20, 158, 182, 217, 344. III, 77.

Oberkampf IV, 220.
O'Brien IV, 401.
Odomar II, 230. III, 152, 349.
Oehrn IV, 363.
Oerſtedt I, 382. II, 326. III, 60. IV, 62.
Oldenburg IV, 386.
Olympiodoros II, 149.
Orbelin, Frau v., II, 228.
Orſchall III, 254. IV, 210, 219.
Ortholanus IV, 277.
Ortolph von Baierland II, 111.
Osburg III, 57. IV, 34.
Oſthanes II, 149, 223.

Pachiani II, 332. III, 353.
Paets van Trooſtwyk II, 329. III, 168, 217, 236, 274, 287, 296, 298, 327, 366.
Paliſſy II, **127,** 128. III, 4. IV, 7, 71.
Pallas IV, 81.
Pantaleon II, 187.
Papin IV, 307.
Paracelſus I, 39, 84, 86, 88, 90, **92—103,** 105, 107—112, 115—119, 140, 165. II, 20, 22, 23, 54, 111, 112, 158, 162, 167, 179, 220, 231, 241, 244, 272. III, 4, 42, 64, 92, 95, 105, 108, 177, 188, 215, 228. 260, 313. IV, 19, 59, 92, 95, 98, 99, 109, 111, 116, 117, 138, 150, 151, 163, 181, 195, 196, 201, 234, 247, 300, 301, 312, 347, 352, 366, 380, 393, 394.
Paré II, 29.
Parmentier II, **136.**
Paſch II, 209.
Paul von Canotanto III, 340.
Pauli III, 368.
Paulus Aegineta III, 28. IV, 10.

Payen I, 426.
Pearſon III, 337, 338. IV, 143, 380.
Pedemontanus IV, 97, 359.
Pekham II, 125.
Pelagius II, 154.
Peligot I, 423, 425. IV, 82, 238, 330, 391.
Pelletier (B.) III, **334,** 335, 337, 350, 363. IV, 39, 44, 45, 129—131, 225, 311, 317.
Pelletier (J.) I, 423. III, **334.** IV, 410, 411.
Pelouze III, 334. IV, 365, 368.
Penot II, 214.
Pepys III, 292.
Perdix (Pernix) IV, 59.
Petit (A. T.) I, 411. II, **395,** 396.
Petit (Fr.) II, 399, 402. III, 222.
Petrus Bonus, ſiehe Bonus.
Pezoldt II, 244. IV, 300, 301
Pfaff II, **66.** III, 372.
Pfuel, Frau v., II, 200.
Philaletha II, 207.
Phönicier I, 23.
Pietſch III, 230.
Pilatre de Rozier IV, 66.
Piria I, 423, 425.
La Place, ſiehe Laplace.
Planer IV, 401.
Plantamour I, 403.
Plato I, 23, 28.
Plinius I, 32, **33,** 34, 37, 41, 52. II, 25, 26, 28, 38, 39, 51—53, 82, 105, 121—124, 151, 231, 398. III, 2, 3, 8, 23, 28, 42, 64, 74, 93, 94, 97, 102, 103, 175, 176, 188, 236, 253, 279, 297, 301, 313, 345. IV, 5, 20, 23—28, 47, 48, 51, 56, 57, 70—72, 79, 82, 83, 90, 100, 104, 107, 113, 114, 121, 126—128, 131—135, 137—141, 144, 146, 147, 160—162, 165, 167, 169, 173, 180, 184, 195, 198, 201, 205, 206, 208, 220, 221, 273, 286, 331, 332, 339, 340, 382, 383, 389, 392, 397, 398, 400, 403, 406.
Plutarch II, 4. IV, 397.
Pörner IV, 62, 91, 316, 390.
Poggendorff I, 436.
Poli IV, 377.
Pontin III, 60, 248. IV, 46, 413.
Poppius III, 120.
Pordage II, **183,** 239.
Porret IV, 377, 378.
Porta II, 362. III, **241.** IV, 70, 71, 86, 132, 152, 199, 202.
Potier IV, 42.
Pott I, 158, **205—208.** II, 21, 29, 43, 131. III, 53, 102, 114, 234, 256, 290, 337, 343, 352. IV, 20, 33, 51, 55, 61, 71, 79, 84, 87, 88, 97, 111, 113, 118, 124, 157, 304, 310, 362.
Poulletier de la Salle III, 336.
Poutet IV, 390.
Prévoſt I, 425.
Price II, 164, 254.
Prieſtley I, 152, 158, 225, 233, **236—244,** 260, 268, 306, 309, 333, 362. II, 24, 329. III, 144, 147, 154, 157, 163, 164, 173, 174, 185, 187, 198, 199, 200, 204—208, 212, 214, 215, 217, 231—233, 235, 236, 246, 247, 265, 266, 276, 277, 284, 287—289, 293, 294, 295, 315, 348, 368, 369. IV, 44, 133, 248, 337, 390.
Prouſt I, 296, 340, 347, **356—360,** 366, 370. II, 77, 93, 368, 369. III, 166, 324, 325, 331, 336, 337. IV, 66, 97, 108, 129, 130, 133, 145, 154, 159, 165, 166, 168, 172, 179, 188, 204, 220, 243, 338, 376, 405, 406.
Prout II, 391—393.
Pſellus (Michael) II, **156,** 184, 270.
Pythagoras I, 23.

Quercetanus I, 90, **110.** II, 6, 114, 230, 243. III, 42. IV, 104, 192.
Quiſt IV, 79.

Ragny II, 194.
Rain II, 173.
Ramazzini III, 229.
Reaumur II, **129,** 130—132. IV, 71, 142, 206, 278, 282.
Reboul III, 211.
Reichenbach IV, 330.
Reichenſtein, Müller v., ſiehe Müller.
Remer II, 63.
Reſpour II, 243. IV, 121.
Retzius I, 256, 264. II, 129. IV, 349, 365, 368.
Reuſſing II, 176, 212.
Rey II, 68. III, **131**—133, 145, 173, 178, 189.
Rhabes IV, 390.
Rhazes (Rhaſes) I, 48, **56.** II, 201. IV, 180, 274.
Ribbentrop IV, 48.
Richardſon III, 93.
Richter I, 342, 361, 362, 365, 366,

389, 396. II, 73, 75, **359**—361, 363—367. III, 93, 158, 160, 310. IV, 82, 87, 154, 159, 228, 262, 277, 278.
Richthausen II, 171.
Rink IV, 377.
Rinman II, 45, 129. IV, 142.
Del Rio IV, 80.
Riolanus II, 7.
Ripley I, 48. **73.** II, 9, 158, 175, 218, 227, 241. IV, 240, 287, 342.
Ritter II, 325, 333, **334.** III, 278. IV, 16.
Robiquet I, 354. III, 321, 366. IV, 320, 410.
Roebuck III, 306.
Römer I, 31.
Rolfink II, 18, 233, **248.**
Rondelet II, 113.
Roquetaillade II, 228. III, 243. IV, 188, 193.
Romé de l'Isle, siehe Delisle.
Rose (G.) I, 392. II, **67.** IV, 49.
Rose (H.) I, 392, 403. II, **66,** 95. IV, 76, 77, 104, 109.
Rose (Valent. d. A.) I, 343, 344. II, **66.** IV, 137.
Rose (Valent. d. J.) I, 344. II, **66,** 76. IV, 39, 72, 81, 95, 225, 228, 318, 353, 391.
Rosello IV, 97, 359.
Rosentiel III, 48.
Rosetti II, 126.
Rothscholz II. 244.
Rotrou IV, 108.
Rouelle (G. F.) I, 299. II, 115. III, 48, **67, 68,** 69–72, 79. IV, 9, 310, 349, 350, 389, 396.
Rouelle (H. M.) III, **68,** 317, 318. IV, 94, 179, 346, 360, 380.
Rouvière IV, 396.
Le Roy III, 257, 268.
Le Royer I, 422, 423.
Rudolph II., deutscher Kaiser, II, 175, 196, 203, 204.
Ruggiero, siehe Caëtano.
Rupescissa, siehe Roquetaillade.
Ruprecht III, 57, 58. IV, 11.
Rutherford III, 200, 214.

Sabor-Ebn-Sahel II, 107.
Sage II, **87,** 232. III, 16, 163, 272, 285, 287, 331, 334, 344, 369. IV, 34, 85, 121, 158, 166, 203, 373.
Saint-Germain II, 181.
Sala I, 90, **115, 116.** II, 114, 344. III, 241, 243, 305. IV, 101, 163, 200, 212, 331, 347, 352, 354, 404.
Saladin von Asculo II, 110.
Saluzes, siehe Saluzzo.
Saluzzo III, 231.
Salzwedel IV, 80.
Saron III, 265.
Saussure (H. B.) II, **48.**
Saussure (N.) II, **48.**
Saussure (Th.) II, **48,** 137. III, 273, 289, 299, 300. IV, 46, 244, 257, 260, 262, 263, 285, 318, 319, 338, **413.**
Savaresy III, 58.
Savary IV, 311, 354.
Savonarola IV, 277, 278.
Scaliger III, **120,** 132. IV, 221, 222.
Scheele I, 152, 153, 158, 222, 245, **255—264,** 268, 324, 333, 389. II, 47, 57, 64, 65, 115, 399. III, 9, 17, 40, 53, 92, 144, 146, 147, 157, 159, 173, 198, 200—203, 206, 207, 209, 211, 212—214, 216, 234, 235, 247, 258, 262, 264, 265, 275, 288–290, 312, 318—320, 326, 330, 333, 337, 350, 351, 353, 356 362, 365, 368, 369. IV, 38, 43, 44, 62, 64, 66, 74, 78—80, 85—89, 96, 97, 99, 133, 140. 142, 145, 172, 193, 215, 216, 236, 249, 284, 305, 310, 311, 316, 326, 349, 354—357, 360, 364—366, 368, 373—375, 377, 380, 381, 385—387.
Scheffer II, 70, 313. III, 149. IV, 73, 207, 222.
Schelling II. 325.
Scherer III, 319.
Schlüter I, 218. II, 129.
Schmeißer IV, 87.
Schmidt (in Chemnitz) II, 250.
Schmidt (aus Jena) III, 254.
Schmieder II, 260.
Schönberg IV, 82.
Schrader IV, 377.
Schrick IV, 278.
Schröder (J.) II, 114. IV, 212.
Schröder (Fr. J. W.) II, 231, **254.**
Schröder (W. v.) II, 222.
Schubarth IV, 221.
Schübler II, 137.
Schürer IV, 152.
Schulz IV, 187.
Schwanhardt III, 368.
Schweigger II, **338,** 339. III, 357.
Swertzer II, 181, 197.
Scopoli III, **40,** 370. IV, 148, 204.
Scribonius Largus II, 106.
Sebastiani IV, 308.
Seebeck I, 395. III, **247.** IV, 45.

Sefström IV, 80.
Segner IV, 390.
Seguin I, 313. II, 377. III, 208, 211, 272, 273, 277. IV, 188, 368, 410.
Sehfeld II, 212, 218.
Seignette IV, 350.
Semler II, **239.**
Senac IV, 179.
Sendivogius II, 183, 197, **205,** 231, 252.
Senebier II, 136. III, 208. IV, 187.
Sennert I, 90, **127—128.** II, 167. III 112.
Serapion III, 238.
Sertürner IV, 325, 326, 408, **409** —411.
Serullas III, 364, 372. IV, 324, 326, **379**—381.
Setonius II, **204,** 218.
Seyler II, 172, 200.
Shée IV, 39.
Sicard III, 240.
Sickingen IV, 224.
Siebenfreund II, 213.
Sieffert IV, 64.
Sigaud de la Fond III, 210.
Simon (Mönch) IV, 102, 103.
Simon II, 332. III, 96. IV, 13.
Slare IV, 164, 395.
Slevogt IV, 53.
Sloane IV, 351.
Smeth III, 40.
Smithson IV, 74, 121.
Smithson Tennant, siehe Tennant.
Sokoloff IV, 93.
Solinus IV, 160.
Soreta IV, 197.
Soubeiran III. 364.
Sperber II, 182.
Spielmann III. 38, **48,** 49.
Spinoza I, 197. II, 170.
Stabel IV, 103.
Staberoh IV, 125.
Stadion III 363, 364.
Stahl (G. E.) I, 150, 151, 152, 153,— 158, 179, 180, **187—193,** 194, 195, 201—203. 205, 211—214. 219, 222, 311, 315, 341. II, 8, 16, 17, 69 116, 130, 131, 182, 233, 251, 278, 294, 295, 298, 305, 309, 351, 399, 405. III, 5, 9, 10, 15, 16, 27, 30. 44, 45, 52. 55, 56, 63, 66, 69, 73, 75—79, 101, 108, 111—115, 126, 127, 138, 140, 141, 147, 149, 151, 152, 170—174, 196, 224, 225, 230, 233—235, 261, 265, 283, 285, 307—309, 314—316, 324, 326, 331, 332, 341, 342, 352. IV, 20, 21, 22, 30, 31, 40, 60, 119, 120, 133, 141, 145, 171, 177, 185, 187, 213, 216, 241, 248, 249, 263, 264, 283, 293—296, 301, 303, 314, 333, 334, 337, 345, 348, 365, 369, 384, 413, 414.
Stahl (Alchemist) II, **177,** 218.
Starkey IV, 391.
Staß I, 422, 423, 425.
Steno II, **83.**.
Stephanus Alexandrinus II, **154,** 160. IV, 94.
Sternhayn II, 258, 259.
Stisser IV, 164, 171.
Stockar von Neuforn IV, 362.
Stodart I, 409. IV, 143.
Storr IV, 62.
Stouth III, 272.
Strabo II, 38, 39, 121. III, 237. IV, 167.
Stromeyer II, 66, 101, 409. III, 92, 93, 372. IV, 49, 94, 112, **124,** 125.
Suersen IV, 363.
Suidas II, 7, 150, 151.
Sulzburg II. 214.
Suvigny (Le Jay de) IV, 66.
Swab II, 45, 46. IV, 73, 120.
Sylvester IV, 120.
Sylvius (Jacob), siehe du Bois.
Sylvius de le Boë (Franz) I, 86, 91, **134—139.** II, 158, 287, 294. III, 13, 25, 29, 62, 66, 106, 107, 190, 191, 197, 224, 238, 246, 297. IV, 19, 192, 234, 290. 414.
Synesius I, 50. II, 27, 28, 152, **153,** 154, 155, 160, 162. 178, 184, 223. III, 237. IV, 28.

Tachenius I, 91, **140—141.** II, 57, 243, 251 III, 9, 10, 44, 50, 62, 66, 67, 110, 120, 171, 241, 244, 246. IV, 8. 19. 20, 73, 166, 209, 218, 247, 333, 341, 367, 384.
Tancke II, **187.**
Targioni III, 291.
Tarvisinus, Antonius, I, 73.
Tassaert IV. 81, 154.
Taylor IV, 330.
Teichmeyer IV, 156, 178.
Tennant III, 372.
Tennant (C.) III, 351.
Tennant (Smithson) I, 363. III, 92, 288. 292, 337. IV, **228**—230.
Tertullian II, 145.
Testi IV, 405.
Tetzen, J. v., II, 217.

Thaddäus von Florenz II, 110. IV, 274.
Thales I, 29. II, 268, 328. III, 252, 259.
Themiſtios Euphrades II, 152.
Thénard I, 296, 372, 373, 379, 380, **383—385.** II 67, 281, 409. III, 18, 60, 81, 166, 248, 278, 310, 311, 321, 344, 354—357, 366, 370. IV, 13–18, 46, 47, 49, 108, 145, 154, 159, 227, 237, 258—261, 268, 306, 311, 319, 320, 335, 391.
Thénard u. Gay-Luſſac I, **385—388** (vergl. bei jedem derſelben).
Theophraſtos I. **31**—33. II, 21 IV, 48, 51, 70, 89, 113, 135, 136, 144, 161, 167, 172, 173, 184, 185, 339, 414.
Thilorier III, 284.
Thomas v. Aquino, ſiehe Aquino.
Thomſon I, 367. II, 371—374, 390, 421. III, 299, 365. IV, 355.
Thouvenel III, 230.
Thurneyſſer I, 90, **108—110.** II, 54, 213, 220, 252. III, 240. IV, 395.
Tieböl IV, 323.
Tiedemann I, 442. II, 101.
Tielebein IV, 308.
Tihavsky III, 58. IV, 13.
Tillet III, 129. IV, 224.
Tondy III, 57, 58. IV, 11.
Toricelli I, **143.** III, 180.
Tournefort IV, 396.
Trautmannsdorff II, 181.
Trevigo (Graf v.) I, 48, **73.** II, 158, 164, 182, 218.
Trevirenſis, Bernardus, I, 73.
Trismoſin II, 179, 219, 228.
Tritheim (Trithemius) I, 61. II, 214.
Trolle-Wachtmeiſter II, 95.
Trommsdorf I, 342. II, **117.** III, 7, 54, 93, 158, 160, 217, 310, 319. IV, 14, 45, 188, 228, 338, 346, 356, 357, 401.
Troſtwyk, Paets van, ſiehe Paets.
Trudaine III, 205.
Tſchirnhauſen II, 23.
Tupputi IV, 159.
Turner (E.) I. 436. II, **392.**
Turner (Fabrikant) IV, 38, 136.
Turquet de Mayerne I, 90, **111.** II, 114. III, 9, 178, 260. IV, 186, 360, 393.

Ulloa IV, 222.
Ulſtedt IV, 278.
Valentini IV, 53.
Valentinus, Baſilius, ſiehe Baſilius Valentinus.
Valerius Cordus, ſiehe Cordus.
Vandermonde II, 134. III, 268. IV, 143.
Varro IV, 5.
Vauquelin I, 296, 327, 340, 348, 349, **350—355.** II, 67, 77, 81, 88, 89, 91, 93, 101, 117, 134, 135, 284, 306, 377, 399, 405, 409. III, 53, 54, 92, 272, 273, 277, 316, 321, 334, 372. IV, 14, 23, 37, 44, 49, 55, 64, 68, 76, 81, 87, 124, 133, 136, 188, 204, 229, 230, 237, 247, 257, 306, 317, 318, 323—327, 332, 335, 352, 353, 358, 360, 363, 364, 366, 375, 378, 380, 381, 405, 407, 412.
Velasco II, 126. IV, 198.
Venel III, 184, 281. IV, 353.
Veſt III, 93.
Vicarius IV, 134.
Vigani IV, 106, 148, 334.
Vigenère IV, **359.**
Villafranca III, 222.
Villanovanus I, 48, **65—67.** II, 28, 110, 157, 162, 164, 178, 180, 185, 193, 216, 217, 220, 221, 225, 230, 237. IV, 110, 175, 180, 274, 278, 393.
Vincentius Bellovacenſis III, 303. IV, 365.
Vitalis de Furno II, 110. IV, 274.
Vitruvius II, 53. III, 176. IV, 90, 135, 173, 196, 397.
Vogel (A.) IV, 325, 326, 365, 366.
Vogel (F. C.) III, 313.
Vogel (J. F.) IV, 197.
Vogel (R. A.) III, **96.** IV, 177, 308.
Voigt IV, 283.
Volta II, 330. III, **211,** 216, 262, 264, 265, 288, 297.
Vrolik III, 296.

Waitz IV, 88, 155.
Walchner IV, 353.
Wall II, 328.
Wallerius II, 46, 132, 244. III, 142, 258, 259, 290. IV, 42, 78, 110, 157, 178, 310.
Ward III, 306.
Warltire III, 266.
Watſon II, **398.** III, 147. IV, 222.
Watt III, 216, 266, 267, 270, 288, 351.
Wedel II, 116, **226.** III, 101, 307. IV, 163.

Wedgewood III, 54.
Weigel III, 39.
Weiß II, **97.**
Well III, 39.
Welter I, 373. III, 317. IV, 402, 413.
Wenzel (C. F.) I, 342, 361, 362, 365. II, 70, 72, 74, 75, 254, 297, 316, **356**—359. III, 56, 143. IV, 34, 120, 124.
Wenzel (G.) III, 370.
Werner II, 81, 84, **90,** 91. IV, 44, 49, 55, 68, 78, 82, 204, 369.
Weſtendorf IV, 284, 334.
Weſtfeld IV, 86, 87.
Weſtrumb I, 342. II, 66, **118.** III, 58, 163, 168, 217, 277, 288, 302, 344, 351. IV, 39, 44, 55, 124, 204, 256, 284, 296, 305, 310, 332, 364, 373, 374.
Wiegleb I, 342. II, 72, 73, 254, 259, 418, 419. III, 38—40, **49,** 151, 154, 158, 160, 217, 234, 369. IV, 44, 62, 67, 187, 192, 284, 296, 316, 323, 354, 355.
Wildeck, ſiehe Klettenberg.
Willis I, 91, **141—142.** III, 135, 136, 194—196, 199. IV, 212, 263, 283, 293, 301, 304, 312, 321, 361.
Winterl II, **282—284,** 325. III, 54, 59, 362. IV, 74, 161, 377.
Withering IV, 44.
Wöhler I, 296, 392, 403, 404, 413, 418, 436, **440—444.** II, 410. III, 60, 92. IV, 62, 80, 195, 237, 238, 244, 272, 378—381.
Wöhler und Liebig I, **438—440** (vergl. bei jedem derſelben).
Wolff I, 349.
Wollaſton I, 363. II, 29, 49, 98, 135, 337, 372, 373, 375, 376. III, 92. IV, 76, 77, 225, 226, **228.**
Wood III, 92. IV, 222.
Woodhouſe III, 295, 354.
Woodward IV, 370.
Woulf IV, 130.
Woulfe IV, 310, 402.
Wurzer III, 217. IV, 179.
Wray IV, 362, 363.
Wren III, **180,** 181, 233. IV, 290.

Zachaire II, 213.
Zeiſe IV, 379.
Zeller IV, 134, 135.
Zellner IV, 64.
Ziegler, Anne Marie, II, 201.
Zimmermann II, 45.
Zoſimus I, 50. II, 4, 5, 27, 28, 144, **153,** 154, 160, 235. IV, 114.
Zwelffer II, 243. III, 66. IV, 144, 193.

II. Sachregister.

Die größer gedruckten Zahlen geben an, wo vorzugsweise und allgemeiner von einem Gegenstande gehandelt wird. Die Salze stehen unter dem Namen der Basis.

Academien, vergl. Gesellschaften, gelehrte, und die einzelnen.
Academia Caesareo-Leopoldina I, 172.
— del Cimento I, 162.
Académie des Sciences I, 180.
Acetal IV, 328.
Aceton IV, 342 ff.
Acide nitreux, bedeutete früher Salpetersäure, III, 229.
Acidum pingue III, 35.
— primigenium, universale u. a. III, 13—16.
Adepten II, 160.
— Behandlung anerkannter II, 203 ff.
Adipocire IV, 386.
Aepfelsäure IV, 365 f.
Aequivalentgewichtstafeln II, 365—384.
Aequivalentzahl II, 373.
Aethal IV, 388.
Aether IV, 299 ff.
— Ansichten über seine Entstehung und Constitution IV, 312 ff.
— Bekanntwerden seiner Darstellung durch Schwefelsäure IV, 299 ff.
— Bekanntwerden seiner Darstellung mittelst anderer Substanzen IV, 305 f.
— Benennungen IV, 304 f.
Aetherarten IV, 299 ff.
— Ansichten über ihre Constitution IV, 312 ff.
Aetherin IV, 320, 322 f.
Aetherol, vergl. Weinöl.
Aetherschwefelsäure IV, 324.
Aethiops martis IV, 144.
— mercurialis, mineralis u. a. IV, 184.
Aetzalkalien, vergl. Kausticität und die einzelnen Alkalien.
Affinität, vergl. auch Verwandtschaft.
Affinitätslehre und verwandte Gegenstände, Geschichte der, II, 263—426.
Affinitas appropriata II, 305.
— producta II, 306.
— reciproca II, 305.
Agriculturchemie, vergl. Chemie, angewandte.
Agusterde III, 54.
Alaun, frühere Kenntnisse über denselben IV, 56 ff.
— Untersuchung der Erde in demselben IV, 59 ff.
— Ansichten über den Alkaligehalt desselben IV, 62 ff.
— würfliger IV, 64.
Alaunerde IV, 55 ff.
— Ansichten über ihre Entstehung aus Kieselerde IV, 61 f.
— Erkenntniß derselben als einer eigenthümlichen Erde IV, 59 ff.
Alcali, siehe Alkali.
Alcali extemporaneum IV, 8.
— Pnëum III, 24.
Alcaligène III, 214.
Alchemie, Namen und Begriff der II, 160.
— Patrone der II, 193 ff.
— specielle Geschichte der II, 139—262.
— Ursprung und Verbreitung der II, 144 ff.
— Verbote der II, 192 f.
— Verfall der II, 246 ff.
— Verhältniß der Chemie zur I, 89, 157, 280 (vergl. Alchemie, Zeitalter der, und Alchemie, specielle Geschichte der).
— Vertheidigung, letzte, der II, 253 ff.
— Zeitalter der I, 40.

Alchemisten II, 160.
— Betrügereien der II, 251 ff.
— fahrende II, 186, 196.
— Schicksale der privatisirenden II, 213 ff.
— Stellung und Verhältnisse der II, 184 ff.
Alchemistische Gesellschaften II, 188 ff.
— Schriftsteller, Dunkelheit derselben II, 221 ff.
Aldehyd IV, 326.
Alembik II, 26.
Alembrothsalz IV, 195.
Algarotpulver IV, 109.
Alkahest I, 119, 129, 141. II, **240—243**.
Alkali, vergl. auch Alcali.
— fixes, mineralisches, siehe Natron.
— fixes, vegetabilisches, siehe Kali.
— flüchtiges, siehe Ammoniak.
— mineralisches, siehe Natron.
— phlogistisirtes IV, 372.
— vegetabilisches, siehe Kali.
Alkalien, Constitution der III, 55—61.
— den Säuren entgegengesetzt III, 61 f.
— Definition der III, 25.
— Eintheilung der III, 51.
— Entstehung der III, 42—51.
— Erkenntniß der verschiedenen III, 23, 24.
— Geschichte der einzelnen fixen IV, 3—41.
— Kausticität der III, 27—42.
Alkaloide IV, 407 ff.
Alkohol, vergl. Weingeist.
— Benennung IV, 279 ff.
Alumen der Alten IV, 56 ff.
Aluminium IV, 62.
Amalgame IV, 195 ff.
Amalgamationsproceß IV, 198 f.
Amberfett, Amberstoff, Ambrein IV, 386.
Ameisensäure IV, 362 ff.
Ameisensäureäther IV, 311.
Amidkalium IV, 16 f.
Amylon IV, 406.
Ammoniak im Allgemeinen III, 236 ff., 242 ff.
— Constitution III, 246—250.
— Reactionen III, 245, 246.
— Vorkommen und Bildung III, 246.
— ätzendes III, 245.
— chlorsaures III, 363.
— essigsaures IV, 341.
— kohlensaures III, 242 ff.
— salpetersaures III, 250.
— schwefelsaures III, 250.
Ammoniakgas III, 246.
Ammonium III, 249.
Amphidsalze III, 82.
Analyse, chemische II, 33.
— Name II, 58.
— auf trocknem Wege II, 36.
— auf nassem Wege II, 50.
— der organischen Verbindungen IV, 244 ff.
— quantitative II, 68.
Analytische Chemie, siehe Chemie, analytische.
Anatas IV, 76.
Andronia II, 283.
Angewandte Chemie, siehe Chemie, angewandte.
Annalen der Chemie und Pharmacie I, 436.
— Gilbert's I, 402.
— Poggendorff's I, 402.
Annales de Chimie I, 316. III, 160.
— de Chimie et de Physique I, 373.
— du museum d'histoire naturelle I, 328, 355.
— des sciences naturelles I, 355.
Anthrazothionsäure IV, 378.
Antimon IV, 99 ff.
— metallisches IV, 104 ff.
— Namen IV, 101 f.
— Zahl der Oxyde desselben IV, 108.
Antimonbutter IV, 109.
Antimonige Säure IV, 107.
Antimonium diaphoreticum IV, 108.
Antimonoxyd IV, 106 f.
Antimonoxydkali, weinsteins. IV, 351.
Antimonsäure IV, 108.
Antiphlogistische Theorie I, 304.
— Ausbildung derselben um 1785 III, 154.
— Sieg derselben III, 159 ff.
Apotheken, siehe Pharmacie.
Aqua fortis oder valens III, 228, 229.
Aquila alba IV, 192.
Arcanum epilepticum IV, 171.
— holsteiniense oder duplicatum IV, 20.
Archeus I, 102, 125, 136.
Arcueil, Société d', I, 332.
Argentan IV, 159.
Arragonit IV, 49.
Arsenige Säure IV, 90 ff.
Arsenik IV, 89 f.
— Erste Bekanntschaft mit seinen Verbindungen IV, 89 ff.
— Ansichten über die Natur des weißen IV, 91.
— Bekanntwerden des metallischen IV, 91 f.
— Benennung der Verbindungen IV, 98 f.

Arsenik, Kennzeichen des IV, 94.
— Namen IV, 98.
— Vorkommen des IV, 93.
Arsenikleber IV, 95.
Arseniköl oder -Butter IV, 97.
Arsenikfäure IV, 95 f.
Arsenikwaſſerſtoff IV, 97.
Athanor II, 20.
Athmen III, 190—208.
Atmoſphäre, Anſichten über die III, 188 ff.
— Erkenntniß ihrer Zuſammenſetzung III, 189 ff.
— Sauerſtoffgehalt derſelben III, 208 ff.
Atomgewichte, Unterſuchungen über die II, 390—398.
Atomgewichtstafeln II, 371—384.
Atomiſtiſche Theorie II, 385—398.
Auflöſungen, Unterſuchungen über die II, 398—401 (vergl. auch Miſchungen).
Aufſchließen IV, 72 f.
Augmentation II, 161.
Auripigment IV, 90 ff., 97 ff.
Aurum mosaicum oder musivum IV, 130.
Auſtralerde III, 54.
Azot III, 214, 215.

Baryterde IV, 42 ff.
— Benennungen IV, 44.
— Conſtitution IV, 45.
— kryſtalliſirte ätzende IV, 44.
— kohlenſaure IV, 44.
— ſalzſaure IV, 44.
— ſchwefelſaure IV, 42 ff.
Baryum IV, 44 ff.
Baryumhyperoxyd IV, 46 f.
Baſis III, 69.
Beizen zum Färben IV, 397 f.
Benzoëblumen oder -Säure IV, 359 f.
Berliner Akademie I, 186.
— Geſellſchaft naturforſchender Freunde I, 349.
— Jahrbuch der Pharmacie I, 349.
Berlinerblau IV, 369 ff.
Bernſteinſalz oder -Säure IV, 361 f.
Beryllerde IV, 68 f.
Beſchlag II, 28.
Beſtandtheile, chemiſche, Anſichten über die; vergl. Verbindung.
Bezoar, mineraliſcher IV, 108.
Bitter, Welter's IV, 402.
Bittererde IV, 52 ff.
Bitterſalz IV, 52 ff.
Blauſäure IV, 369 ff.
— Entdeckung und Unterſuchung derſelben IV, 374 ff.
Blauſäure, orydirte IV, 375, 378.
Blei IV, 131 ff.
— Reagentien auf daſſelbe IV, 133 ff.
Bleiextract, Goulard's IV, 342.
Bleiglas IV, 132.
Bleiglaſur IV, 132.
Bleioxyd IV, 131 f.
— braunes IV, 133.
— rothes IV, 132 f.
— eſſigſaures IV, 341 f.
— ſalpeterſaures IV, 136.
Bleiweiß IV, 135 f.
Bleizucker IV, 341 f.
Blende IV, 123.
Blutlauge IV, 370 ff.
— flüchtige IV, 373.
Blutlaugenſalz IV, 372 ff.
Blutſäure IV, 377.
Bologneſerſpath IV, 42.
Boracit III, 344.
Borax III, 339 ff.
Borarſäure III, 342 ff.
Boron III, 344.
Branntweinbrennerei, vergl. Chemie, angewandte.
Braunſtein IV, 82 ff.
Brechkelche IV, 105.
Brechweinſtein IV, 351.
Brennmaterial II, 21, 22.
Brenzeſſiggeiſt, vergl. Aceton.
Brenzſchleimſäure IV, 357.
Brenzweinſäure IV, 352.
Brom III, 372.
Brucin IV, 411.
Buccinatoren II, 190.
Bulletin de Pharmacie I, 355.
Butter IV, 382.
Butterſäure IV, 388.
Butyrum antimonii IV, 109.
— arsenici IV, 97.
— bismuthi iſt Chlorwismuth.
— Zinci IV, 123 f.

Cadmia IV, 113 ff.
Cadmium IV, 124 f.
Calaëm IV, 118.
Calciniren II, 25.
Calciumhyperoxyd IV, 47.
Calomel IV, 192 ff.
Campher, ſiehe Kampher.
Capron- und Caprinſäure IV, 388.
Carthäuſerpulver IV, 103.
Cauſticität, ſiehe Kauſticität.
Cementation II, 39, 41.
Cementkupfer IV, 161.
Cerain IV, 386.
Cererde und Cerium IV, 69.

Chalkolith IV, 82.
Chamäleon, mineraliſches IV, 88 f.
Chemie, analytiſche I, 168, 175, 246. II, **33—78** (vergl. Analyſe).
— angewandte II, 120—137.
— Begriff II, 6.
— gerichtliche II, 63.
— höhere II, 254.
— Lehrbücher II, 8 ff.
— Lehrſtühle II, 18.
— mediciniſche, Zeitalter der I, 84.
— mineralogiſche II, 79—102.
— Namen II, 3 ff.
— organiſche IV, 231 ff.
— pharmaceutiſche II, 103—119.
— pneumatiſche III, 175 ff.
— Studium II, 8.
— techniſche II, 120—137.
Chinarinde, Unterſuchung derſelben IV, 407 f.
Chinaſäure IV, 407.
Chinin IV, 411.
Chlor III, 349 ff.
— Urſprung des Namens III, 357.
— und ſeine Verbindungen, Anſichten über die Conſtitution derſelben III, 352 ff.
Chloralkalien III, 364.
Chlorantimon IV, 108 f.
Chlorarſenik IV, 97.
Chlorblei IV, 136.
Chlorbleicherei III, 351.
Chlorboron III, 366.
Chlorcalcium IV, 50.
Chlorcyan IV, 378, 380.
Chloreiſen IV, 149.
Chlorgold-Salmiak IV, 209.
Chlorhydrat III, 350 f.
Chlorige Säure III, 364.
Chloriſtiſche Theorie, Aufſtellung derſelben III, 356 ff.
Chlorkalium IV, 19.
Chlorkohlenoxyd III, 366.
Chlorkohlenſtoff III, 366.
Chlormetalle III 351 f.
Chlornatrium III, 345.
Chlororyd III, 364.
Chlororydul III, 364.
Chlorphosphor III, 366.
Chlorqueckſilber IV, 189 ff.
Chlorſäure III, 362 f.
Chlorſchwefel III, 365.
Chlorſelen III, 366.
Chlorſilber IV, 201 ff.
Chlorſtickſtoff III, 366.
Chlorwismuth IV, 112.
Chlorzink IV, 123 f.
Chlorzinn IV, 130 f.
Choleſterin IV, 386.
Chrom IV, 81.
Chromalaun IV, 81.
Chrysocolla III, 336, 339. IV, **166** f.
Chrysulca III, 229.
Chyazic Acid IV, 377.
Chymie, Namen II, 4.
Cinchonin IV, 408, 411.
Citronenſäure IV, 365.
Clyſſus II, 11.
Cobalt, ſiehe Kobalt.
Colcothar IV, 144.
Columbium IV, 77.
Conſtitution der organiſchen Verbindungen IV, 263 ff.
Conterfey IV, 117.
Crell's Zeitſchriften I, 342.
Crocus martis IV, 144.
Crodonium III, 93.
Crystallus mineralis III, 223.
Cultur, Verhältniß der Chemie zur I, 285.
Cupellation II, 37, 40.
Cyan IV, 378.
Cyanammonium IV, 374.
Cyaneiſenkalium, gelbes IV, 372 ff.
— — rothes IV, 378.
Cyanige Säure IV, 381.
Cyankalium IV, 474.
Cyanqueckſilber IV, 374.
Cyanſäure IV, 378 ff.
Cyanurſäure IV, 380, 381.
Cyanverbindungen IV, 369 ff.

Dampfbad II, 22.
Delphinſäure IV, 388.
Deſtilliren II, 26.
Diabolus metallorum IV, 128.
Diamant III, 290 ff.
Diamantſpatherde III, 54.
Didym IV, 69.
Dinte, ſympathetiſche IV, 155 ff.
Dijoner Akademie I, 224.
Dimorphismus, Entdeckung des II, 409.
Donium III, 93.
Doppelſalze III, 73, 74.
Draco metallorum IV, 191.
— mitigatus IV, 192.
Dubliner Akademie I, 226.

Edelerde III, 54, 291.
Edinburger Societät I, 225.
Efferveſcenz der Alkalien mit Säuren III, 25 ff., 31 ff.
Efflorescíren II, 402.

Eisen IV, 137 ff.
— Kaltbrüchigkeit und Rothbrüchigkeit desselben IV, 139 f.
— Oxyde desselben IV, 143 ff.
— Reactionen desselben IV, 138.
— Trennung desselben vom Mangan IV, 87.
— Vorkommen desselben IV, 138 f.
Eisenbaum IV, 149.
Eisenchlorid und -Chlorür IV, 149.
Eisenkaliumcyanid IV, 378.
Eisenkaliumcyanür IV, 373.
Eisenoxydul, schwefelsaures IV, 146 ff.
Eisenoxyd, essigsaures IV, 340.
Eisensäure IV, 145 f.
Eisensalmiak IV, 150.
Eisessig IV, 334.
Eisöl, siehe oleum glaciale.
Elaidin IV, 389 f.
Elain IV, 388.
Elaylchlorür III, 366.
Elektricität, siehe Reibungselektricität u. Galvanismus.
Elektrochemismus II, 328—341.
Elektrochemische Theorie von Berzelius II, 339.
— von H. Davy II, 334.
Elemente I, 29. 45, 89, 119, 153, 165, 175. II, 267.
— der organischen Verbindungen IV, 244 ff.
Elixir II, 161 f.
Emaille IV, 71.
Epsomsalz IV, 52.
Erde, behauptete Bildung derselben aus dem Wasser III, 253 ff.
— glasartige oder glasachtige IV, 70.
Erden, Constitution der III, 55—61.
— Definition der III, 52.
— Eintheilung der III, 54.
— Entdeckung der verschiedenen III, 53.
— Erkenntniß der III, 52.
— Geschichte der einzelnen IV, 42 ff.
— vermeintlich neue III, 53, 54.
Erythronium IV, 80.
Erzalaun IV, 122.
Essichte Säure IV, 337 f.
Essigäther IV, 310 f.
Essiggährung IV, 335 ff.
Essiggeist, brenzlicher, vergl. Aceton.
Essigsäure IV, 332 ff.
— Ansichten über ihre Bildung und Constitution IV, 335 ff.
— Entstehung bei trockner Destillation organischer Substanzen IV, 334 f.
— Reinigung derselben IV, 333 f.
Euchlorine III, 364.
Eudiometer III, 209.
Färben, theoretische Ansichten darüber IV, 399.
Färberei, vergl. Chemie, angewandte.
Farbestoffe IV, 397 ff.
— Unterscheidung der subjectiven und adjectiven IV, 399 f.
Ferment und Fermentation, vergl. Gährung.
Ferridcyankalium IV, 378.
Ferrocyankalium IV, 373.
Fette IV, 382 ff.
— frühere Ansichten über ihre Constitution IV, 384 f.
— Unterscheidung der verschiedenen IV, 385 f.
Fettsäure IV, 390 f.
Fettwachs IV, 386.
Feuer im Allgemeinen III, 170.
— die Wägbarkeit desselben bestritten III, 124 ff.
Feuerluft III, 202, 212.
Feuermaterie, Annahme einer ponderablen III, 121 ff.
— als Ursache der Kaustieität betrachtet III, 28 ff.
Filtriren II, 26.
Flüssigkeit, Cadet's rauchende arsenikalische IV, 98.
Fluor III, 370.
Fluorboron III, 370 f.
Fluorcalcium III, 366 ff.
Fluorkiesel III, 368 ff.
Flußmittel II, 25.
Flußsäure III, 368 ff.
Flußspath III, 366 ff.
Formeln, chemische, siehe Zeichen, chemische.
Friedrichssalz IV, 40.
Fumigatorium perpetuum joviale IV, 130.

Gährung IV, 285 ff.
— Ansicht, daß sie auf einer Uebertragung der Bewegung beruhe IV, 293 ff.
— Beobachtung des dabei sich entwickelnden Gases IV, 289.
— Kenntnisse der Alten darüber IV, 285 f.
— Lavoiser's und spätere Ansichten darüber IV, 296 ff.
— Unterscheidung derselben von der Effervescenz IV, 290 f.
— Verwirrung dieses Begriffs bei den Alchemisten und Jatrochemikern IV, 286 ff.
Galizenstein IV, 122.
Gallenfett IV, 386
Gallusäure IV, 366 ff.
Galmei IV, 113 ff.
— Benennung IV, 115.

Galmei, Unterscheidung der verschiedenen Arten IV, 121.
Galvanismus, Erkenntniß des II, 329.
— Erkenntniß der chemischen Wirkungen des II, 330.
Gase im Allgemeinen III, 175 ff.
— Bestimmung des specifischen Gewichtes der III, 186 ff.
— Untersuchungen über die Verbindungsverhältnisse der II, 377.
— Unterschied zwischen ihnen und den Dämpfen III, 178, 179, 187, 188.
— vergl. die einzelnen und Luft.
Gas, Einführung des Namens III, 178.
— ölbildendes III, 298 f.
— salzsaures III, 348.
Gas sylvestre III, 178, 284.
Gefäße, chemische, Material dazu II, 28.
Gehlen's Journal I, 342.
Gelatiniren kieselhaltiger Körper IV, 73.
Gelb, Kassler IV, 136.
Gelbbleierz IV, 80.
Gerbstoff oder Gerbsäure IV, 368.
Gesellschaften, gelehrte I, 161 (vergl. auch die einzelnen).
— alchemistische II, 188.
Gilbert's Annalen I, 402.
Glätte IV, 132.
Glas, und Färbung desselben IV, 70 f.
Glaubersalz IV, 40.
Glycerin IV, 386.
Glycinerde IV, 68 f.
Göttinger Societät I, 212.
Gold IV, 205 ff.
— Färbung des Glases damit IV, 216 ff.
— Löslichkeit in Schwefelleber IV, 216.
— Scheidung vom Silber IV, 206 ff.
— Werthverhältniß zum Silber IV, 208.
Goldoxyd und -Oxydul IV, 220.
Goldoxyd-Ammoniak IV, 210 ff.
Goldpurpur IV, 218 ff.
Goldschwefel IV, 104.
Goldsolution, Reactionen derselben IV, 208 ff.
Goldtropfen, Lamotte's IV, 150.
Graphit III, 289 f.
Grünspan IV, 339 f.
Gyps IV, 51.

Haarlemer Gesellschaft I, 212.
Halbmetalle III, 94, 95.
Halogen III, 357.
Haloidsalze III, 82.
Harmonika, chemische III, 261.
Harnsalz, flüchtiges III, 244.
— schmelzbares III, 337.
Harnsäure IV, 380.
Harnsteine IV, 380.
Harnstoff IV, 380 f.
Hermetische Gesellschaft II, 256—259.
Hippursäure IV, 361.
Hircinsäure IV, 388.
Holzessig IV, 334 f.
Holzgeist IV, 329.
Holzsäure IV, 335.
Homunculus II, 244.
Honigsteinsäure IV, 368 f.
Hornblei IV, 136.
Hornsilber IV, 202.
Hornwismuth IV, 113.
Hüttenrauch IV, 98.
Hydrogen III, 262.
Hydrosiderum III, 92. IV, 140.
Hydrothionsäure III, 319.

Jatrochemie I, 84, 142.
Indigo IV, 400 ff.
Institut, französisches I, 316.
Jod III, 371 f.
Jodcyan IV, 378.
Jodsäure III, 372.
Journale, siehe Zeitschriften.
Journal de Chimie médicale I, 355.
— des mines I, 328.
— de Pharmacie I, 355.
— de Physique I, 299.
— des Savants I, 299.
Iridium IV, 228 ff.
Isomerie, Entdeckung der II, 410.
Isomorphismus II, 92, 405—409.
— Einfluß der Entdeckung desselben auf die Atomgewichtsbestimmungen II, 396.
Judengold IV, 130.
Jungfernmilch IV, 342.
Junonium IV, 125.

Kältemischungen II, 401. III, 222.
Kakodyl IV, 98.
Kali IV, 3 ff.
— Benennungen IV, 8, 35 f.
— Vorkommen IV, 8.
— ätzendes IV, 9 ff.
— — krystallisirtes IV, 11.
— — Wassergehalt des geschmolzenen IV, 18.
— chlorsaures III, 362 f.
— eisensaures IV, 145 f.
— essigsaures IV, 340 f.
— doppelt kohlensaures IV, 9.
— kohlensaures IV, 3 ff.
— — frühere Kenntnisse über dasselbe IV, 3 ff.

Kali, mangansaures und übermangansaures IV, 88 f.
— oxalsaures IV, 353 f.
— salpetersaures, siehe Salpeter.
— salzsaures IV, 19.
— schwefelsaures IV, 19 f.
— saures schwefelsaures IV, 20.
— weinsteinsaures, saures IV, 347 ff.
— — neutrales IV, 350.
Kali-Natron, weinsteinsaures IV, 350.
Kalium IV, 11 ff.
— Entdeckung IV, 11 ff.
— Ansichten über seine Constitution IV, 14 ff.
Kaliumeisencyanid IV, 378.
Kaliumeisencyanür IV, 373.
Kaliumhyperoxyd IV, 18.
Kalk, Kausticität desselben III, 27—42.
Kalke der Metalle, vergl. Metallkalke.
Kalkerde IV, 47 ff.
— ätzende IV, 47 ff.
— Erkenntniß ihrer Eigenschaften IV, 48.
— kohlensaure IV, 47 ff.
— salzsaure IV, 50.
— salpetersaure IV, 50.
— schwefelsaure IV, 51.
Kalkgas III, 284.
Kalksalpeter IV, 50.
Kalkspath IV, 49.
Kampher IV, 357 f.
— aus ätherischen Oelen IV, 394 f.
— künstlicher IV, 395.
Kampheröl, Libav's IV, 358.
Kampfersäure IV, 357 f.
Kausticität III, 27—42.
Kaustikum III, 42.
Kermes, mineralischer IV, 102 ff.
Kies IV, 146.
Kieselerde IV, 69 ff.
— angebliche künstliche Erzeugung derselben IV, 74.
— Ansichten über ihre chemische Natur und Constitution IV, 73 ff.
— Gelatiniren derselben IV, 73.
— lösliche Modification derselben IV, 73.
— Verbindung mit alkalischen Substanzen IV, 70 ff.
Kieselfeuchtigkeit IV, 72.
Kieselfluorwasserstoff III, 369.
Kitt II, 28.
Klaprothium IV, 82, 125.
Kleber IV, 406.
Kleesäure, vergl. Oxalsäure.
Knallgasgebläse II, 24. III, 265.
Knallgold IV, 210 ff.
Knallluft III, 265.
Knallsäure IV, 379.
Knallpulver III, 227.
Knallqueckfilber IV, 379.
Knallsilber, Berthollet's IV, 203 f.
— Howard's oder Brugnatelli's IV, 379.
Kobalt IV, 150 ff.
— Erkenntniß desselben als eines eigenthümlichen Metalls IV, 153.
Kobaltsäure IV, 154.
Kochsalz III, 345 f.
— Erkenntniß des Alkalis in demselben IV, 23 ff.
— regenerirtes IV, 19.
Königswasser III, 348 f.
Kohle, organische III, 288 f.
Kohlenoxyd III, 293 ff.
Kohlensäure, Ansichten über ihre Constitution III, 285 ff.
— Benennungen III, 284.
— Erkenntniß derselben III, 279.
Kohlenstickstoffsäure IV, 402.
Kohlenstoff und Verbindungen desselben III, 279.
Kohlenwasserstoff III, 296 ff.
Kopenhagener Akademie I, 244.
Korksäure IV, 358 f.
Kreidesäure III, 284.
Krystallgestalt der Mineralien, Untersuchungen über die II, 82—86.
— der chemischen Verbindungen, Untersuchungen über die II, 402—410.
Krystallisiren II, 25.
Krystallographie II, 82 ff.
Kühlfaß II, 28.
Kupfer IV, 159 ff.
— Fällung durch Eisen IV, 163 f.
— Färbung des Glases durch IV, 161 f.
— Färbung des Ammoniaks durch IV, 164.
— Färbung durch Arsenik IV, 94.
— Oxyde desselben IV, 165 f.
Kupferchlorid und -Chlorür IV, 171 f.
Kupfergummi IV, 172.
Kupfernickel IV, 157.
Kupferoxyd, arsenigsaures IV, 172.
— essigsaures IV, 339.
— salpetersaures IV, 172.
— schwefelsaures IV, 168 ff.
Kupfersalmiak IV, 171.
Kupferspiritus IV, 333.

Laboratorien II, 18.
Lac argenti IV, 202.
— mercurii IV, 193.
— virginale oder virginis IV, 342.
Lampen, chemische II, 23.
Lanthan IV, 69.
Lasurstein IV, 67.

Lackfarben IV, 397 f.
Laugenſalz III, 24.
Lebensluft III, 212.
Leuchtſtein, Bononiſcher IV, 42.
Liquor anodynus mineralis IV, 301.
— silicum IV, 72.
Lithion IV, 41.
Löslichkeit II, 398.
Löſungen, ſiehe Auflöſungen.
Löthrohr II, **42—49**. IV, 413.
Löwe, grüner II, 225.
Londoner Societät I, 162.
Luft, vergl. Atmoſphäre.
— über die Verwandlung des Waſſers in III, 188 f.
— über ihre Mitwirkung bei der Verbrennung und Verkalkung III, 130 ff.
— brennbare III, 262 (vergl. Waſſerſtoff).
— dephlogiſtiſirte III, 200.
— fixe III, 34, 282.
— hepathiſche III, 319.
— mephitiſche III, 214, 284.
— phlogiſtiſirte III, 214.
— verdorbene III, 201, 214.
Luftſäure III, 283.
Lumen philosophicum III, 261.

Magiſterium II, 161, 162.
Magneſia, vergl. Bittererde.
Magnesia alba IV, 53 f.
Magnet IV, 144.
Magnium oder Magneſium IV, 55.
Malergold IV, 130.
Malleus metallorum IV, 191.
Manchester Society I, 367.
Mangan IV, 82 ff.
— Trennung deſſelben vom Eiſen IV, 87.
— Oxyde deſſelben IV, 87 f.
Manganoxydul, ſchwefelſaures IV, 87.
Manganſäure IV, 88 f.
Manna metallorum IV, 192.
Marcaſit IV, 110.
Margarin IV, 387.
Margarinſäure IV, 388.
Materia perlata Kerkringii IV, 108.
Materia prima der Alchemiſten II, 224.
Material zu chemiſchen Gefäßen II, 28.
Materialiſten unter den Alchemiſten II, 234.
Mauerſalpeter IV, 50.
Meconſäure IV, 409 f.
Medicin, Verhältniß der Chemie zur I, 46, 156, 290 (vergl. Chemie, mediciniſche, Zeitalter der —).
Melinum IV, 125.
Mémoires du Museum d'histoire naturelle I, 355.
Memphitiſche Tafel II, 223.
Menachine IV, 76.
Mennige IV, 132 f.
Menſtruum II, 15, 240.
Menstruum sine strepitu IV, 213.
— universale II, 240—243.
Mercur, vergl. Queckſilber.
Mercur der Weiſen (mercurius philosophorum) II, 224. III, 304.
Mercurius animalis III, 244.
— dulcis IV, 192.
— vegetabilis IV, 279.
— vitae IV, 109.
Meretrix metallorum IV, 161.
Meſſing IV, 113 ff.
Metalle III, 90.
— im Allgemeinen, ſiehe III, 171.
— Anſichten über ihre Zuſammenſetzung und Entſtehung III, 96 ff.
— Bekanntwerden der III, 91, 92.
— Benennung III, 93.
— Definition der III, 94.
— Eintheilung der III, 94.
— Geſchichte der einzelnen ſchweren IV, 76.
— Verkalkung durch Säuren III, 152.
— vermeintlich neue III, 92.
— Verſuch, ihren Phlogiſtongehalt zu beſtimmen III, 143.
Metallfällungen II, 362. IV, 414.
Metallgemiſch, leichtflüſſiges (Newton's, Homberg's, Roſe's u. A.) IV, 137.
Metallkalke oder Oxyde, ſiehe III, 172.
— Anſichten über ſie um 1770 III, 142 ff.
Metalloide III, 96.
Metallſalze III, 63.
— Conſtitution derſelben III, 77.
Metallurgie, vergl. Chemie, angewandte.
Metallveredlung I, 54 (vergl. Metallverwandlung).
Metallverwandlung I, 40, 61.
— Beweiſe für die II, 164.
— juriſtiſche Ueberzeugung von der II, 172.
Metallverwandlungen (alchemiſtiſche) II, 168, 169, 171, 176, 177, 211.
Mephitis III, 284, 285.
Metamerie, Unterſcheidung der II, 411.
Microcosmiſches Salz III, 337.
Milchſäure IV, 364 f.
Milchzucker IV, 405.
Mineralkermes IV, 102 ff.
Mineralogie, chemiſche II, 79 ff.
Mineralogie, Verhältniß der Chemie zur I, 284.
Mineralſäuren III, 12.
Mineralſyſteme II, 80.

Mineralwasseranalyse, vergl. Analyse auf nassem Wege.
Mischungen, den Verbindungen entgegengesetzt II, 369, 400 (vergl. Auflösungen).
Mistbad II, 22.
Mithridat II, 105.
Mittelsalz III, 63 ff.
— Macquer's arsenikalisches IV, 96.
Mohnsäure IV, 409 f.
Mohr, siehe Aethiops.
Molybdän IV, 79.
Morphium IV, 410.
Mors metallorum IV, 191.
Moschus, künstlicher IV, 395.
Münchner Akademie I, 212.
Münzen, alchemistische II, 171.
Muriaticum III, 359.
Murrhinische Gefäße IV, 71 f.
Musivgold IV, 130.
Myricin IV, 386.
Mystiker unter den Alchemisten II, 234.

Nancysäure IV, 365.
Naphtha IV, 305.
Narcotin IV, 411.
Natrium IV, 39.
Natron IV, 23 ff.
— Benennungen IV, 35 f.
— Erkenntniß desselben als eines eigenthümlichen Alkalis IV, 29 ff.
— Vorkommen IV, 36 f.
Natron, essigsaures IV, 341.
— kohlensaures IV, 23 ff.
— — — Darstellung aus dem Kochsalz IV, 37 ff.
— doppelt kohlensaures IV, 39 f.
— phosphorsaures III, 336 f.
— salpetersaures IV, 40.
— schwefelsaures IV, 40.
Natron-Alaun IV, 64.
Natron-Ammoniak, phosphorsaures III, 336 f.
Natron-Kali, weinsteinsaures IV, 350.
Nerventinktur, Bestuscheff'sche IV, 149.
Neusilber IV, 159.
Neutralisiren III, 62.
Neutralität II, 354.
Neutralsalze III, 63.
— Untersuchung ihrer Zusammensetzung II, 355.
Nicholson's Journal I, 362.
Nichts, weißes IV, 121.
Nickel IV, 157 ff.
Nickolan III, 93.
Niobium IV, 77.
Nitrogène III, 214.
Nitrum der Alten IV, 23 ff.
Nitrum fixum IV, 7.
— flammans III, 250.
— vitriolatum IV, 20.
Nomenclatur, chemische I, 321. II, **412—421**.
Nürnberger alchemistische Gesellschaft II, 190.

Oefen, chemische II, 20, 21.
Oel des ölerzeugenden Gases oder der holländischen Chemiker III, 366.
Oele, fette IV 382 ff., vergl. Fette.
— fixe, wesentliche, ätherische IV, 391.
— flüchtige IV, 391 ff.
— — Entzündung derselben durch Säuren IV, 395 f.
Oelsäure IV, 388.
Offa Helmontii III, 245.
Oleum animale Dippelii IV, 394.
— antimonii IV, 109.
— arsenici IV, 97.
— calcis IV, 50.
— glaciale III, 312.
— martis IV, 149.
— silicum IV, 72.
— sulphuris III, 251.
— tartari per deliquium ist zerflossenes kohlensaures Kali.
— vitrioli III, 305.
— zinci IV, 123 f.
Operment IV, 99.
Opium, Untersuchung desselben IV, 408 ff.
Opiumsäure IV, 409 f.
Osmium IV, 228 ff.
Oxalsäure IV, 353 ff.
Oxalsäureäther IV, 311.
Oxyde der Metalle im Allgemeinen III, 172.
— Untersuchung ihrer Zusammensetzung III, 165.
Oxygen III, 212.
Ovum philosophicum II, 235.

Packfong IV, 159.
Palingenesie II, 243.
Palladium IV, 227 f.
Panacea antimonialis IV, 104.
— holsatica oder duplicata IV, 20.
Panacee II, 178.
Panacée mercurielle IV, 193.
Panchymagogum minerale oder Quercetani IV, 192.
Pariser Akademie I, 180, 316.
— hermetischer Verein II, 188.
Particular II, 161.
Pechblende IV, 82.
Perlsäure III, 337.

Petersburger Akademie I, 244.
Pflaster IV, 383 f.
Pharmacie II, 103.
Pharmacopöen, siehe Pharmacie.
Phillips' Journal I, 362.
Philosophical Magazin I, 362.
Philosophical Transactions I, 162.
Phlogiston I, 150—152, 189, 222, 223, 229, 233, 242, 253, 261. III, 112, 113, **173**.
— Betrachtung des Wasserstoffs als III, 152.
— Versuche, es darzustellen III, 151 ff.
Phlogistontheorie (vergl. Phlogiston) I, 148—153, 264—267, 311. III, **173**.
— Aufstellung derselben III, 108 ff.
— in ihrer Ausbildung um 1770 III, 141 ff.
— Bekämpfung derselben III, 144 ff.
— Vertheidigung derselben III, 146 ff.
— Sturz derselben III, 164.
— spätere Erinnerungen an sie III, 167.
— Zeitalter der I, 145.
Phosgen III, 366.
Phosphor, Ansichten über den III, 331 ff.
— Benennungen desselben III, 331.
— Darstellung desselben III, 329.
— Entdeckung desselben III, 327 ff.
— früherer Begriff dieses Wortes III, 327.
— Baldwin'scher oder hermetischer IV, 50.
— Canton'scher IV, 52.
— Brand'scher, Kunkel'scher, Krafft'scher oder Boyle'scher III, 331.
— Homberg'scher IV, 50.
Phosphorcalcium III, 337.
Phosphorchlorür und -Chlorid III, 366.
Phosphorige Säure III, 334.
Phosphorglas III, 335 f.
Phosphormetalle III, 337.
Phosphoroxyd III, 334.
Phosphorsäure III, 331 ff.
— Modificationen der III, 333.
— glasige III, 335 f.
Phosphorwasserstoffgas III, 334 f.
Phtor III, 371.
Physik, Verhältniß der Chemie zur I, 281.
Pikrinsäure oder Pikrinsalpetersäure IV, 402.
Pillen, ewige IV, 105.
Platin IV, 220 ff.
— Bearbeitung desselben IV, 225.
— Wirkung auf Wasserstoff IV, 226.
Platinsalmiak IV, 224.
Plumbago III, 290. IV, 79.
Plumbum candidum der Römer IV, 125 ff.
— nigrum — IV, 131.
Plutonium IV, 45.
Pneumatkali III, 24.
Poggendorff's Annalen I, 402.
Polychrestsalz, Glaser's IV, 20.
— Seignette's IV, 350.
Polymerie, Entdeckung der II, 410, 411.
Pompholyx IV, 121.
Porcellan, vergl. Chemie, angewandte.
— Reaumür'sches IV, 71.
Pottasche, siehe Kali, kohlensaures.
Präcipitat, rother IV, 183.
— weißer IV, 194.
Primitiverde III, 52.
Primitivsäure III, 13—16.
Principium sorbile III, 212.
Projection II, 163.
Proportionalzahl II, 373.
Proportionen, multiple, Entdeckung der II, 370.
Prunellensalz III, 223. IV, 19.
Pulvis Algaroti oder angelicus IV, 109.
Purpur, Cassius' mineralischer IV, 218.
Pyrophor IV, 64 ff.
— flüssiger IV, 98.
Pyrophosphorsäure III, 333.
Pyro — säuren, vergl. Brenz —säuren.

Quantitative Untersuchungen, Zeitalter der I, 270.
Quantitative Untersuchungsweise I, 270—279.
Quarterly Journal of Science etc. I, 410.
Quarz, wurde für verwandeltes Wasser gehalten III, 253.
Quecksilber IV, 172 ff.
— Ansichten über dasselbe als Element IV, 173 f.
— Angaben über die Reinigung und Ansichten über die chemische Natur desselben IV, 174 ff.
— angebliche künstliche Darstellung desselben IV, 177 ff.
— angebliche Fixirung und Gefrieren desselben IV, 179.
Quecksilberchlorid IV, 189 ff.
Quecksilberchlorür IV, 192 ff.
Quecksilberoxyd IV, 182 f.
— salpetersaures IV, 195.
— schwefelsaures IV, 188 f.
Quecksilberoxydul IV, 183.
— salpetersaures IV, 195.
Quecksilberpräparate, arzneiliche Anwendung derselben IV, 179.
Quecksilbersalpeter oder -Vitriol IV, 195.

Radical, organisches IV, 265 ff.
Radicalessig IV, 333.
Reagentien, siehe Analyse auf nassem Wege.
Realgar IV, 89 ff., 98 f.
Reduciren III, 106.
Reibungselektricität, Erkenntniß der II, 328.
— Erkenntniß ihrer chemischen Wirkungen II, 329.
Reißblei III, 290. IV, 79.
Retorte II, 27.
Rhodium IV, 228.
Riechstoff IV, 394.
Rochellesalz IV, 350.
Rohrzucker IV, 403 f.
Ros vitrioli III, 305.
Rose'sche Gesellschaft II, 190.
Rosenkreuzer II, 188.
Rosmarinöl IV, 393.
Rothgültigerz IV, 204.
Royal Society I, 162.
Rozier's Journal I, 299.
Rubinglas IV, 216 ff.
Rusma IV, 97.
Rutil IV, 76.

Sättigungspunkt II, 354.
Säuren III, 8.
— den Alkalien entgegengesetzt III, 61 f.
— Benennung der III, 11.
— Constitution der III, 13—22.
— Definition der III, 9.
— Eintheilung der III, 12.
— Erkenntniß der III, 8.
— verschiedene Stärke der III, 10.
— organische IV, 331.
Sal ammoniacum der Alten III, 237.
— — Uebertragung dieses Namens auf den Salmiak III, 237.
— — fixum IV, 50.
— — secretum Glauberi III, 250.
— anglicum oder catharticum IV, 52.
— aperitivum Fridericianum IV, 40.
— dublicatum IV, 20.
— febrifugum oder digestivum oder diureticum IV, 19.
— microcosmicum III, 337.
— mirabile Glauberi IV, 40.
— polychestrum Glaseri IV, 20.
— sedativum III, 342.
— tartari oder vegetabile IV, 8.
— urinae fixum III, 337.
— volatile olei vitrioli III, 312.
Salarmoniak, siehe Salmiak.
Salmiak, Benennungen III, 239.
— Bereitung III, 239 f.
Salmiak, Constitution III, 241 f.
— Name III, 238.
— fixer IV, 50.
— flüssiger IV, 341.
— geheimer, Glaubers III, 250.
Salpeter III, 219.
— Ansichten über seine Zusammensetzung und Entstehung III, 223—225.
— Bekanntwerden desselben III, 219, 220.
— Benennungen III, 220 f.
— Eigenschaften III, 222, 223.
— Vorkommen und Darstellung III, 221 f.
— erdiger IV, 50.
— fixer IV, 7.
— flammender III, 250.
— würfliger IV, 40.
Salpeteräther IV, 306 ff.
Salpetergas III, 233.
Salpeterluft, dephlogistisirte III, 236.
Salpetersäure, Ansichten über die Constitution der III, 230 ff.
— Benennungen III, 228.
— Darstellung III, 225—228.
— Eigenschaften III, 229.
— Reinigung von Salzsäure IV, 201.
— Vorkommen III, 229.
— bei der Verbrennung von Wasserstoff beobachtet III, 277 f.
— dephlogistisirte III, 235.
— phlogistisirte III, 235.
— rauchende III, 233 ff.
— versüßte IV, 306 ff.
Salpetrige Säure III, 233 ff.
Salz, Namen III, 2.
— armenisches III, 238.
— der Kunst, Weisheit oder Wissenschaft IV, 195.
— englisches IV, 52.
— philosophisches III, 311.
Salze im Allgemeinen III, 1.
— analoge III, 72.
— eigentliche III, 61.
— — Begriffsbestimmung III, 66.
— — Benennung der III, 62.
— — Constitution III, 74—84.
— — Eintheilung nach der Anzahl der Bestandtheile III, 73.
— — Eintheilung nach dem Mengenverhältniß der Bestandtheile III, 69.
— Tachenianische IV, 8.
Salzäther IV, 309 f.
— schwerer IV, 310.
Salzgas, zündendes III, 351.
Salzige Säure III, 354.
Salzöl, schweres IV, 310.
Salzsäure III, 346 ff.

Salzsäure, Ansichten über die Constitution derselben III, 352 ff.
— Benennungen der III, 347 f.
— Bereitung der III, 346 f.
— Eigenschaften der III, 347 f.
— bedeutete auch Chlor III, 354.
— dephlogistisirte III, 351, 353.
— oxydirte III, 354.
— überoxydirte III, 363.
— versüßte IV, 309 f.
Salzsäure-Gas III, 348.
Samech Paracelsi IV, 350.
Sandarach IV, 89 ff., 98.
Saturnit III, 92.
Sauerkleesalz IV, 353 ff.
Sauerstoff I, 240, 306. III, **175**.
— Anwendung zur Wärmeerzeugung III, 207.
— Benennungen desselben III, 212.
— Bereitung III, 206.
— Entdeckung durch Priestley III, 199.
— Entdeckung durch Scheele III, 202.
— Lavoisier's Ansprüche auf die Entdeckung desselben III, 204 f.
— Entwicklung durch Pflanzen III, 208.
— theoretische Ansichten über denselben III, 212, 213.
Sauerstoffäther IV, 327 f.
Sauerstoffgasgebläse II, 24.
Sauerstoffgehalt der Atmosphäre III, 208 ff.
Scheel IV, 78.
Scherer's Journal I, 342.
Schießpulver III, 225—227.
Schleimsäure IV, 356 f.
— brenzliche, IV, 335, 357.
Schleimzucker IV, 405.
Schmalte IV, 153.
Schmelzpulver III, 227.
Schmelztiegel II, 25, 29.
Schminkweiß IV, 112.
Schnellfluß, Baumé's III, 227.
Schwefel III, 301.
— ältere Ansichten über die Natur desselben III, 302 f.
— phlogistische Ansichten über die Constitution desselben III, 307 ff.
— antiphlogistische Ansichten über die Constitution desselben III, 309 f.
— spätere Untersuchungen über seine Unzerlegbarkeit III, 310 f.
— Erkenntniß desselben in den natürlichen Schwefelmetallen III, 322 ff.
Schwefeläther IV, 305.
Schwefelalkohol III, 321.
Schwefelammonium III, 250 f.
Schwefelantimon IV, 100 ff.
Schwefelarsenik IV, 89 ff. 97.
Schwefelbalsam IV, 389.
Schwefelblausäure IV, 377.
Schwefelblei IV, 133.
Schwefelblumen III, 301 f.
Schwefelcalcium IV, 52.
Schwefelchlorür und -Chlorid III, 365.
Schwefelcyan IV, 379.
Schwefelcyanwasserstoffsäure IV, 377.
Schwefeleisen IV, 146 ff.
Schwefelkalium IV, 20 ff.
Schwefelkohlenstoff III, 320 ff.
Schwefelkupfer IV, 168.
Schwefelleber IV, 20 ff.
— flüchtige III, 250 f.
Schwefelleberluft III, 319.
Schwefelluft, stinkende III, 319.
Schwefelmetalle III, 322 ff.
— Feuererscheinung bei ihrer Bildung III, 325.
Schwefelmilch III, 301.
Schwefelnaphtha IV, 305.
Schwefelquecksilber IV, 184 ff.
Schwefelsäure, phlogistische Ansichten über die Constitution der III, 307 ff.
— antiphlogistische Ansichten über die Constitution der III, 309 f.
— Darstellung III, 303 ff.
— Eigenschaften III, 306. IV, 414.
— Vorkommen III, 306.
— bedeutete auch schweflige Säure III, 316.
— wasserfreie III, 311 ff.
Schwefelsalz, Stahl's III, 315.
Schwefelsalze III, 82, 325.
Schwefelseife IV, 22.
Schwefelwasserstoff III, 317 ff.
Schwefelweinsäure IV, 325.
Schwefelzink IV, 123.
Schwefelzinn IV, 130.
Schweflige Säure III, 313 ff.
Schweigger's Journal I, 402.
Schwere, negative des Phlogistons III, 148 ff.
Schwererde IV, 44.
Schwerspath IV, 42 f.
Sedativsalz III, 342.
Seife IV, 382 ff.
— Starkey'sche IV, 391 f.
Seifenspiritus IV, 389.
Seignettesalz IV, 350.
Selen III, 338.
Selenit IV, 51.
Sicherheitsröhren IV, 413.
Siderum III, 93. IV, 140.
Silber IV, 198 ff.
— Scheidung vom Gold IV, 206 ff.
— Werthverhältniß zum Gold IV, 208.
Silbermilch IV, 202.

Silberoxyd, ſalpeterſaures, IV, 200.
— ſchwefelſaures, IV, 200.
Silberoxyd-Ammoniak IV, 203.
Silberſalpeter oder -Vitriol IV, 200.
Silberſalze, Reactionen derſelben IV, 199.
Silicium IV, 75.
Sirium III, 93.
Société philomatique I, 354.
Soda IV, 35 (vergl. Natron, kohlenſaures).
Spagiriſche Kunſt II, 160.
Spiauter IV, 110.
Spießglanz oder Spießglas IV, 101.
Spießglanzblumen IV, 107.
Spießglanzglas IV, 107.
Spießglanzguß II, 41.
Spießglanzöl oder -Butter IV, 109.
Spießglanzſchwefel, figirter IV, 103.
Spiritus animalis oder urinae III, 244.
— fumans Beguini oder Boylei oder sulphuratus u. a. III, 251.
— — Libavii IV, 130.
— mundi II, 230.
— nitro-aëreus III, 191—194.
— ophthalmicus Mindereri IV, 341.
— salis marini coagulatus IV, 19.
— rector IV, 394.
— sylvestris III, 284 (vergl. gas sylvestre).
— vitrioli III, 305, 314.
Spirituslampen II, 23.
Stärkmehl IV, 406.
Stahl IV, 140 ff.
Stearin IV, 388.
Stearinſäure IV, 388.
Stearopten aus ätheriſchen Oelen IV, 394 f.
Stein der Weiſen II, 161.
— Anſichten über den II, 160.
— Anſichten über die Darſtellung des II, 216.
— Darſtellung II, 224.
— ſeine Darſtellung beruht auf Prädeſtination II, 216.
— die Mittheilung der Darſtellung deſſelben iſt ſündhaft II, 217.
— Mittel, um ſeine Darſtellung kennen zu lernen II, 218—221.
— äußere Eigenſchaften II, 162.
— gewichtvermehrende Kraft II, 175.
— mediciniſche Kraft II, 177.
— vervielfältigende Kraft II, 163.
— ſonſtige wunderbare Eigenſchaften II, 182.
Stibium IV, 100 ff. (hinſichtlich der einzelnen Verbindungen vergl. Antimon).
Stickoxyd III, 232.
Stickoxydul III, 236.
Stickſtoff III, 175.
— Benennungen deſſelben III, 214.
— angebliche Bildung deſſelben aus Waſſer III, 216, 217.
— Conſtitution III, 248 f.
— Entdeckung durch Rutherford III, 200.
— Entdeckung durch Scheele III, 201.
— nähere Erkenntniß deſſelben III, 214.
— theoretiſche Anſichten über den III, 215 ff.
Stickſtoffkalium IV, 16 f.
Stockholmer Akademie I, 244.
Stöchiometrie, Geſchichte der II, 353—401.
— Namen II, 360.
Strontianerde IV, 47.
Strontium, vergl. Baryum.
Strontiumhyperoxyd IV, 47.
Strychnin IV, 411.
Sublimat (Queckſilber-) IV, 189.
— verſüßter IV, 192.
Sublimiren II, 26.
Süßerde IV, 68 f.
Sulphur auratum IV, 104.
— philosophorum III, 304.
Sumpfgas III, 297 f.
Sydneia III, 54.

Tabula smaragdina II, 147.
Talkerde IV, 55 (vergl. Bittererde).
Tannin IV, 368.
Tantal IV, 77.
Tartarus (des Paracelſus) I, 101.
Tartarus, Name, IV, 347.
— boraxatus IV, 350.
— chalybeatus IV, 352.
— emeticus oder stibiatus, iſt Brechweinſtein.
— solubilis oder tartarisatus IV, 350.
— vini oder regeneratus IV, 341.
— vitriolatus IV, 19.
Taylor's Journal I, 362.
Tellur IV, 109 f.
Temperaturangaben II, 24.
Terra foliata IV, 341.
— nobilis III, 54, 291.
— vitrescibilis IV, 70.
Terpenthinöl IV, 392 f.
Thermometer II, 24.
Thelike III, 59.
Thieröl, flüchtiges, IV, 393 f.
Thomſon's Annals I, 367.
Thonerde, vergl. Alaunerde.
Thorerde, die ältere III, 54.

Thorerde, die neuere IV, 69.
Tilloch's Journal I, 362.
Tinctura sulphuris volatilis III, 251.
Tinktur II, 155, 161 f.
Titan IV, 76.
Töpferkunst, vergl. Chemie, angewandte.
Tomback IV, 159.
Traubensäure IV, 353.
Traubenzucker IV, 405.
Tripelsalz III, 73, 74.
Tropfen, englische III, 244.
— Hoffmann'sche IV, 301.
Tubulatretorte II, 27.
Tungstein IV, 78.
Turiner Akademie I, 339.
Turpeth IV, 189.
Tutia IV, 114 ff.
Tuttanego IV, 119.

Ueberchlorsäure III, 364.
Ueberjodsäure III, 372.
Uebermangansäure IV, 88 f.
Ultramarin IV, 67.
Universal II, 161.
Universalmedicin II, 178.
Universitäten I, 60, 81.
Unterchlorige Säure III, 364.
Unterchlorsäure III, 363.
Unterphosphorige Säure III, 334.
Unterstalpetrige Säure III, 233 ff.
Unterschwefelsäure III, 317.
Unterschweflige Säure III, 316.
Upsaler Akademie I, 244.
Uran IV, 82.
Ursäure III, 13—16.
Usifur IV, 185.

Vanadium IV, 80.
Vasa murrhina IV, 71 f.
Veratrin IV, 411.
Verbindungen, chemische Erkenntniß des Begriffs II, 342—352.
— Berücksichtigung ihrer quantitativen Zusammensetzung II, 351.
— Nachweis ihrer constanten Zusammensetzung II, 368.
— den Mischungen entgegengesetzt II, 369, 400.
— Unterscheidung der organischen und unorganischen IV, 239 ff.
— organische, Ansichten über die rationelle Constitution derselben IV, 263 ff.
Verbrennung I, 166, 188, 189. III, **90, 170**.
Vergoldung IV, 208.
Verkalkung III, 90.
— Gewichtszunahme bei der III, 119 ff.
— der Metalle durch Säuren III, 152.
Verseifung IV, 382 ff.
Verwandtschaft I, 167, 215, 250, 335. III, **285** ff. (vergl. Affinität).
— Begriffsbestimmung der II, 288.
— Erkenntniß und Benennung II, 285—290.
— Erkenntniß der verschiedenen Stärke der II, 291—304.
— Namen II, 286.
— ruhende und zersetzende II, 305.
— Theorien über die Ursache der II, 307—327.
— dynamische Ansichten über die II, 324—327.
Verwandtschaftslehre von Bergmann II, 312.
— von Berthollet II, 317.
Verwandtschaftstafeln II, 295—303.
Verwandtschaftstheorien, elektrochemische, II, 328—341.
Verzinnen IV, 128 f.
Vestium III, 93.
Victriol III, 64.
Vitriol, Name III, 63, 64.
— Verwechslung mit Alaun IV, 57, 59.
— blauer oder cyprischer IV, 168 ff.
— grüner IV, 146 ff.
— weißer IV, 122.
Vitriole, vergl. Metallsalze.
Vitrioläther oder Vitriolnaphtha IV, 305.
Vitriolöl III, 303 ff.
Vogelbeersäure IV, 366.
Vogesensäure IV, 353.
Volumtheorie II, 394.

Wachs IV, 386.
Wärme, Erzeugung der thierischen III, 190 ff.
— latente I, 228.
— specifische, Zusammenhang mit dem Atomgewicht II, 395.
Wärmeapplication II, 19.
Wahlverwandtschaft, Erkenntniß der einfachen II, 293.
— Erkenntniß der doppelten II, 302.
— doppelte, Untersuchung über die Fortdauer der Neutralität bei den Zersetzungen durch die II, 356.
— Erkenntniß des Einflusses der Wärme auf die II, 297.
— Unterscheidung der einfachen und der doppelten II, 302.

Wahlverwandtschaft, prädisponirende II, 306.
— wechselseitige II, 305.
Wasser III, 252.
— Erkenntniß seiner Bestandtheile III, 264 ff.
— Ermittlung seiner quantitativen Zusammensetzung III, 272 f.
— Widersprüche gegen die Zusammensetzung desselben III, 274 ff.
— Zerlegung durch Elektricität III, 274.
— über die Verwandlung der Luft in III, 188 f.
— angebliche Verwandlung desselben in Stickgas III, 216, 217.
— Verwandlung in Erde III, 253 ff.
Wasserbad II, 22.
Wasserbildung bei der Verbrennung organischer Körper III, 274.
Wasserblei IV, 79.
Wassereisen III, 93. IV, 140.
Wasserglas IV, 72.
Wasserstoff, III, 260 ff.
— mit anderen entzündlichen Gasen oft verwechselt III, 262.
— Ansichten über seine Constitution III, 263.
— als Phlogiston betrachtet III, 152.
— Beobachtungen über die Verbrennung desselben III, 264 ff.
Wasserstoffentwicklung bei Lösung von Metallen III, 273 f.
Wasserstoffsäuren III, 18—22.
Wasserstoffschwefel III, 319 f.
Wasserstoffsuperoxyd III, 278.
Weingeist IV, 273 ff.
— Ansichten über seine Constitution IV, 282 ff.
— Bekanntwerden desselben IV, 273 f.
— Benennungen desselben IV, 278 ff.
— Eigenschaften desselben IV, 281 f.
— Prüfung seiner Stärke IV, 277.
— Reinigung desselben IV, 274 ff.
Weinöl IV, 321 ff.
Weinproben IV, 135.
Weinstein IV, 347 ff. (vergl. Tartarus.)
— löslicher IV, 350.
— vitriolisirter IV, 19.
Weinsteinsalz IV, 5 ff.
Weinsteinsäure IV, 347 ff.
— brenzliche IV, 352.
Weinverfälschung mit Blei IV, 134.
Weiß, spanisches IV, 112.
Wismuth IV, 110 ff.
Wismuthbutter ist Chlorwismuth.
Wismuthoxyd IV, 112.
— basischsalpetersaures IV, 112.
Wismuthsäure IV, 112.
Witherit IV, 44.
Wodanium III, 93.
Wolf, grauer II, 222.
Wolfram IV, 77 f.
Wolle, philosophische IV, 121.
Wooz IV, 143.
Wunderwerk, chemisches IV, 50.

Yttererde IV, 68.
Yttrotantalit IV, 77.

Zaffer IV, 152 f.
Zeichen, chemische II, 421—426.
Zeitschriften, chemische, siehe die einzelnen und die Namen der Herausgeber in diesem Register.
Zink IV, 113 ff.
— Benennungen IV, 118 f.
— Erkenntniß des metallischen IV, 116 ff.
— Löslichkeit in Alkali IV, 120.
Zinkbutter oder -Oel IV, 123 f.
Zinkoxyd IV, 121 f.
— essigsaures IV, 340.
— schwefelsaures IV, 122.
Zinkspath IV, 121.
Zinkvitriol IV, 122.
Zinn IV, 125 ff.
— Auflösung in Salpetersäure IV, 131.
— Oxyde desselben IV, 129 f.
Zinnbaum IV, 131.
Zinnbeize IV, 398.
Zinnchlorid und -Chlorür IV, 130 f.
Zinnober IV, 184 ff.
Zirkonerde IV, 67 f.
Zoonische Säure IV, 335.
Zootische Säure IV, 374.
Zucker IV, 403 ff.
Zuckerarten, Unterscheidung der verschiedenen IV, 406.
Zuckersäure, bedeutete früher Oxalsäure IV, 354 ff.
— brandige IV, 335.
— jetzt so genannte IV, 356.

Manuldruck von F. Ullmann G. m. b. H., Zwickau Sa.